

Série A, n° 4202

N° d'ordre :

5053

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude GIESSNER née PRETTRE

1^{re} THÈSE

Étude par résonance magnétique nucléaire de composés azotés :
effets intramoléculaires et intermoléculaires

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 3 Décembre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. R. LUCAS

Président

FREYMANN

PULLMAN

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 4



Série A, n° 4202

N° d'ordre :

5053

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude GIESSNER née PRETTRE

1^{re} THÈSE

Étude par résonance magnétique nucléaire de composés azotés :
effets intramoléculaires et intermoléculaires

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 3 Décembre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. R. LUCAS

Président

FREYMANN

PULLMAN

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 4

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JUNG	T	Pétrographie.	PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	ROCH	T	Géologie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)	AMIEL	T	Chimie générale.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOGART	T	Minéralogie et Cristallographie.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
MONNIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique optique.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	I	Biologie animale (P.C.B.)	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).	SOUGHAY	T	Chimie générale.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	BRUSSET	T	Chimie systématique
FAVARD	I	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
M ^{me} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale	BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	LEDERER	T	Chimie biologique.
EPHROSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.	NORMANT	T	Chimie organique.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques II (E.N.S.)
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie minérale.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).	COTTE	T	Physique électricité.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MORAND	T	Physique Enseignement.	ULRICH	T	Physiologie végétale.	A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.	OLMER	T	Énergétique générale.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
DANJON	T	Astronomie	CHADEFAUD	T	Botanique.	Gauthier	T	Mécanique appliquée.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.	BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.	BROSSEL	T	Physique atomique.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.	BUSER	T	Physiologie comparée.
EICHHORN	T	Botanique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.	CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRSMANN	T	Topologie algébrique.	CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).
M ^{me} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
HELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).				PANNETIER	T	Chimie générale.
PONCIN	T	Mécanique générale.				POSSOMPES	T	Zoologie.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.				PULLMANN	T	Chimie quantique.
QUELET	T	Chimie organique.				TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.				TONNELAT	T	Biologie physico-chim
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléc.él.				VILLE	T	Econométrie.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.				WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
						DODE	T	Chimie (Orsay).
						FREYMAN	T	Recherches physiques.
						GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

PROFESSEURS (suite)

ROLLET	T	Chimie minérale.	ELLENBERGER ...	T	Géologie des grandes régions du globe.	HOULLON	Biologie animale (P.C.B.).
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).	FRANC		Biologie animale (P.C.B.).	J JULLIEN	Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	MALGRANGE	T Techn. math. de la Phys. (Orsay).
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).	STOLKOWSKI		Physiologie générale.	OLIVIER	Anthropologie.
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	ACHER		Chimie biol. (Orsay).	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)	BAUDOUIN		Biologie animale (P.C.B.).	BLANC-LAPIERRE ..	T Phys. E.N.S. (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).	CREVAUGEON	T Botanique (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
G. LUCAS	T	Géologie.	BOURREAU		Botanique.	SAMUEL	T Math. (E.N.S. féminine).
ALLARD	T	Chimie physique.	D. CURIE		Physique (M.G.P.).	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales.	DURAND-DEIGA ...	T	Géologie.	THIRY	T Mécanique céleste.
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère	FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).	ABELÈS	Physique (S.P.S.C.N.).
M ^{lle} ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.	HELLER	T	Physiologie végétale	AMAT	Physique (P.C.B.).
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).	TORTRAT	T	Calcul des probabilités.	AUBOIN	Géologie.
M JULIA		Études des mol. naturelles complexes.	CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} BENOIT-GUEU-	
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).	MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).	TAL	Physique nucl. et radio-activité.
MAGAT		Physicochimie des radio-éléments.	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
M ^{lle} QUINTIN	T	Électrochimie.	M ^{lle} FOURCROY ...		Biol. végétale (S.P.C.N.).	BRUHAT	T Mathématiques (M.P.C.).
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	M ^{lle} CHOQUET-			BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).	BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	CHABBAL	Physique (M.G.P.) (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	M ^{lle} VEIL		Physiologie générale.	DEPREUVELS	T Mathématique Propé (Orsay).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	I.WOFF	T	Microbiologie.	D'ESPAGNAT	Physique théor. (Orsay).
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.	FURON	Géologie (S.P.C.N.).
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.	M ^{lle} GANS	T Génétique.
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)	BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)	GENEVÈS	T Biologie végétale (P.C.B.)
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).	CABANNES	T	Mécanique générale.	GUILBERT	Physique (C.U.S., Orléans).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).	HUPE	Pétrographie.
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).	HOLLANDE	T Biologie générale.
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).	CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.	LIONS	T Analyse numérique.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	COMOLET	T	Mécanique des fluides	MAITTE	Chimie (P.C.B.).
BERTIN	T	Électronique (Orsay)	CORABOEUF		Physiologie animale (Orsay).	MEYER	Physique propédeutique.
BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).	DELLOUE		Physique de l'exosphère	NICOLAS	Géologie appliquée.
M ^{lle} COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique	GORENFILOT		Botanique II (Orsay).	PANIGEL	Biologie générale.
						RAVIER	Pétrographie.
						ROSEAU	T Mécanique théor. des fluides.
						ROUBINE	Électronique.
						SILBER	T Chimie (P.C.B.).
						UEBERSFELD	T Electronique.
						YVON	T Théories physiques.

Secrétaire Général R. POULLAIN.

Le travail qui fait l'objet du présent exposé a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne sous la direction de M. le Professeur R. Freymann. Je suis heureuse de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour les conseils et l'aide bienveillante qu'il ne m'a jamais ménagés et qui m'ont permis de mener cette thèse à son terme.

Mes plus vifs remerciements vont à M. les Professeurs R. Lucas et B. Pullman qui m'ont fait l'honneur d'accepter de constituer mon jury de thèse.

Je remercie très chaleureusement M. J. Lecomte, Membre de l'Institut, qui fut mon parrain au C. N. R. S. et qui m'a toujours prodigué de précieux conseils.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Le Professeur A. Pacault qui, en m'accueillant à Bordeaux dans son Laboratoire m'a permis d'effectuer des mesures de susceptibilité magnétique sans lesquelles ce travail ne pouvait être mené à bien. Je remercie également M. B. Vodar, Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions à Bellevue, ainsi que M. le Professeur Wiemann, d'avoir mis à ma disposition les appareillages indispensables à un grand nombre de mesures.

Je remercie Mme N. Oger, Mlle J. Dupuis, ainsi que MM. J. Chauveau et A. Domenge pour la collaboration efficace qu'ils ont apportée à ce travail, dans le cadre de leurs Diplômes d'Études Supérieures.

Enfin, je tiens à remercier tous les chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur aide amicale.

LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE HERTZIENNE

(Professeur FREYMAN)

1, rue Victor-Cousin, Paris 5^e

ÉTUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DE COMPOSÉS AZOTÉS

EFFETS INTRAMOLÉCULAIRES ET INTERMOLÉCULAIRES

Par

CLAUDE GIESSNER-PRETTRE

INTRODUCTION

L'étude de la raie de résonance magnétique nucléaire du proton de NH de quelques composés azotés nous permet d'examiner : d'une part, les effets intramoléculaires (pour l'état liquide) sur le déplacement chimique et la largeur de la raie NH ; d'autre part, divers effets intermoléculaires : les modes d'autoassociation de quelques amines aliphatiques et aromatiques (pour ces dernières « l'autoeffet π » semble le phénomène dominant), « l'effet π » de solvants aromatiques, diéniques sur le proton de NH ; la complexation de NH avec divers composés oxygénés ou azotés. Nous examinons également l'action de faibles

quantités de sels d'aniline sur la largeur de la raie du proton de NH de l'aniline pure ou en solution (phénomènes d'échange).

Enfin, nous étudions la raie de protons de CH acides (du type $C - CH_2 - C$) en présence d'amines ; nous



pouvons préciser ainsi les mécanismes d'échange qui se produisent entre ces protons et le groupement basique des amines.

CHAPITRE PREMIER

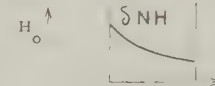
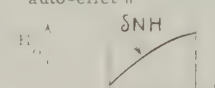
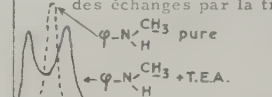
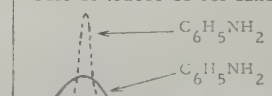
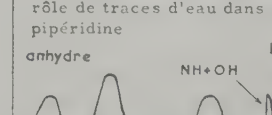
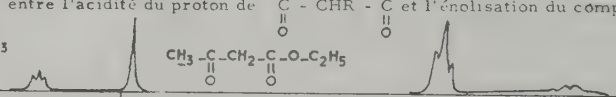
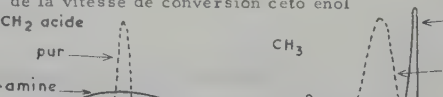
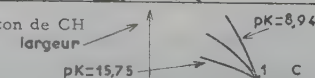
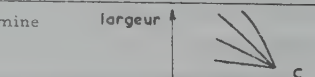
Résumé de l'ensemble des problèmes abordés

Lorsque nous avons abordé ce travail, des recherches assez nombreuses avaient été effectuées sur la résonance magnétique nucléaire du proton de CH ou OH, mais relativement peu de travaux portaient sur le proton

de NH et sur les problèmes des composés azotés en général.

Nous avons donc étudié la résonance magnétique nucléaire (à 25 et 60 MHz) de protons d'un certain

TABLEAU I

Etude de la raie du proton de NH de quelques composés azotés.	2ème Chapitre Effets intramoléculaires	1) Sur le déplacement chimique de la raie du proton de NH H_2O $O.T.M.S.$ $C_2H_5NH_2$ $C_6H_5NH_2$ $HCONH_2$ 2) Sur la largeur de la raie du proton de NH $C_2H_5NH_2$ $C_6H_5NH_2$ $HCONH_2$ 
	3ème Chapitre Effets intermoléculaires sur la raie du proton de NH de quelques amines.	1) Autoassociation et désassociation A - Cas des amines aliphatiques  B - Cas des amines aromatiques "auto-effet pi" 
		2) Effet pi créé sur le proton de NH par les solvants aromatiques ou diéniques. 3) Complexation A - Solvants oxygénés B - Solvants azotés (ralentissement des échanges par la triéthylamine)  4) Phénomènes d'échanges d'impuretés sur la largeur de la raie du proton de NH rôle de traces de sel dans l'aniline  rôle de traces d'eau dans la pipéridine 
	4ème Chapitre Actions intermoléculaires entre protons de CH acides et amines.	1) Comparaison entre l'acidité du proton de $C-CH_2-C$ et l'énolisation du composé $CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3$ $CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-C_2H_5$  2) Echanges entre CH acides et amines. action de la triéthylamine et de la diéthylamine ; échanges entre protons de CH acide et augmentation de la vitesse de conversion ceto éno CH₂ acide pur → +amine CH₃ pur → +amine  rôle de l'acidité du proton de CH  rôle de la nature de l'amine 

nombre d'amines aliphatiques ou aromatiques, soit à l'état pur, soit en solution, en examinant : 1° des effets intra et intermoléculaires sur la raie du proton de NH ; 2° l'action intermoléculaire de différentes amines sur

des protons de CH acide. Le tableau I résume les diverses questions que nous avons ainsi abordées, et l'on trouvera, à la fin du travail, un résumé des résultats obtenus.

CHAPITRE II

Effets intramoléculaires dans quelques composés azotés

1. Effets intramoléculaires sur le déplacement chimique de la raie du proton de NH

Le but de cette partie de notre travail a été d'étudier qualitativement l'effet d'écran de divers groupements voisins dans la molécule sur le déplacement chimique de la raie du proton du groupement NH. Il s'agissait de confronter ces données avec les déplacements chimiques théoriques que l'on pourrait éventuellement déduire des travaux de Guy, Mlle Cabaret, Didry (25) (68) et Veillard (144).

Il convient de noter que seul le déplacement chimique correspondant à la molécule isolée est significatif puisque les protons des groupements NH peuvent donner lieu à des liaisons hydrogène intermoléculaires (3^e chapitre). C'est pourquoi nous donnons non seulement la position de la raie de ce proton pour le corps pur, mais également lorsque cela nous a été possible, avec une précision suffisante, la position de la raie pour le composé « infiniment dilué » dans le tétrachlorure de carbone.

Cette partie de notre travail a été entreprise pour le proton de NH dans un esprit voisin de celui adopté par Meyer, Saika et Gutowsky (99), Chamberlain (28), Bothner-By, Glick (16) et Batdorf (6) dans le cas général des déplacements chimiques de la raie des protons de groupements XH voisins de diverses fonctions chimiques. Dans la figure 1 qui résume nos mesures, étudiant la position de la raie du proton de NH, nous distinguons trois groupes, comme l'avaient fait, pour les protons de NH qu'ils avaient étudiés, les auteurs précités.

A) Amines aliphatiques et cycliques saturées. — Le premier groupe — correspondant aux déplacements chimiques δ les plus faibles par rapport au T. M. S. — comprend les amines aliphatiques et cycliques saturées. Conformément au résultat de Meyer, Saika, Gutowsky (99), il y a accroissement du déplacement chimique lorsque l'on passe d'une amine primaire à une amine secondaire (ex. : butylamine 1,59 p. p. m.; dibutylamine 0,80 p. p. m.). Ce sens du déplacement est opposé à celui observé sur la raie du proton de CH lorsque l'on passe de CH_3 à CH_2 ($\delta \text{CH}_3\text{R} \simeq 0,6$ p. p. m.; δCH_2

$\simeq 1,08$ p. p. m.) (28) (Il s'agit d'effets d'écran d'origines très différentes).

Mais nous avons noté que ce déplacement vers les champs forts est propre aux amines secondaires aliphatiques ; en effet, la raie du proton de NH des amines secondaires cycliques (ex. : pyrrolidine $\delta_{\text{NH}} = 2,72$ p. p. m.) est déplacée vers les champs faibles par rapport à celle des amines aliphatiques primaires (ex. : éthylamine $\delta_{\text{NH}_2} = 1,22$ p. p. m.).

B) Amines aromatiques. — Le déplacement vers les champs faibles que nous observons pour NH des amines aromatiques (aniline $\delta_{\text{NH}_2} = 3,02$ p. p. m.) est cohérent avec celui que Maryvonne Martin (93) et Meyer, Saika, Gutowsky (99) ont observé pour le proton de OH lorsque l'on passe des alcools aux phénols. La différence de déplacement chimique entre amines aliphatiques et amines aromatiques a été attribuée par Meyer, Saika et Gutowsky (99) à l'hyperconjugaison de l'atome d'azote ou d'oxygène avec le cycle aromatique. Pullman (117) attribue également à l'hyperconjugaison de l'azote avec le cycle la différence de basicité entre amines aliphatiques et amines aromatiques. La variation de déplacement chimique existant entre les raies du proton de NH des amines aliphatiques et aromatiques est en accord avec celle existant entre les raies du proton de CH lorsque l'on passe d'un hydrocarbure saturé à un proton de CH en α du cycle benzénique :

$$\delta_{\text{CH}_3\text{R}} \simeq 0,6 \text{ p. p. m. (43)} \quad \delta_{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 2,32 \text{ p. p. m. (151)}$$

$$\delta_{\text{o.CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2} = 2,05 \text{ p. p. m.}$$

$$\delta_{\text{NH}_2\text{R}} \simeq 1,2 \text{ p. p. m.} \quad \delta_{\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 3,02 \text{ p. p. m.}$$

$$\delta_{\text{o.CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2} = 2,94 \text{ p. p. m.}$$

La distance séparant le cycle aromatique du groupement NH joue un rôle important sur le déplacement chimique de la raie de ce proton, comme cela avait été observé sur la raie du proton de CH :

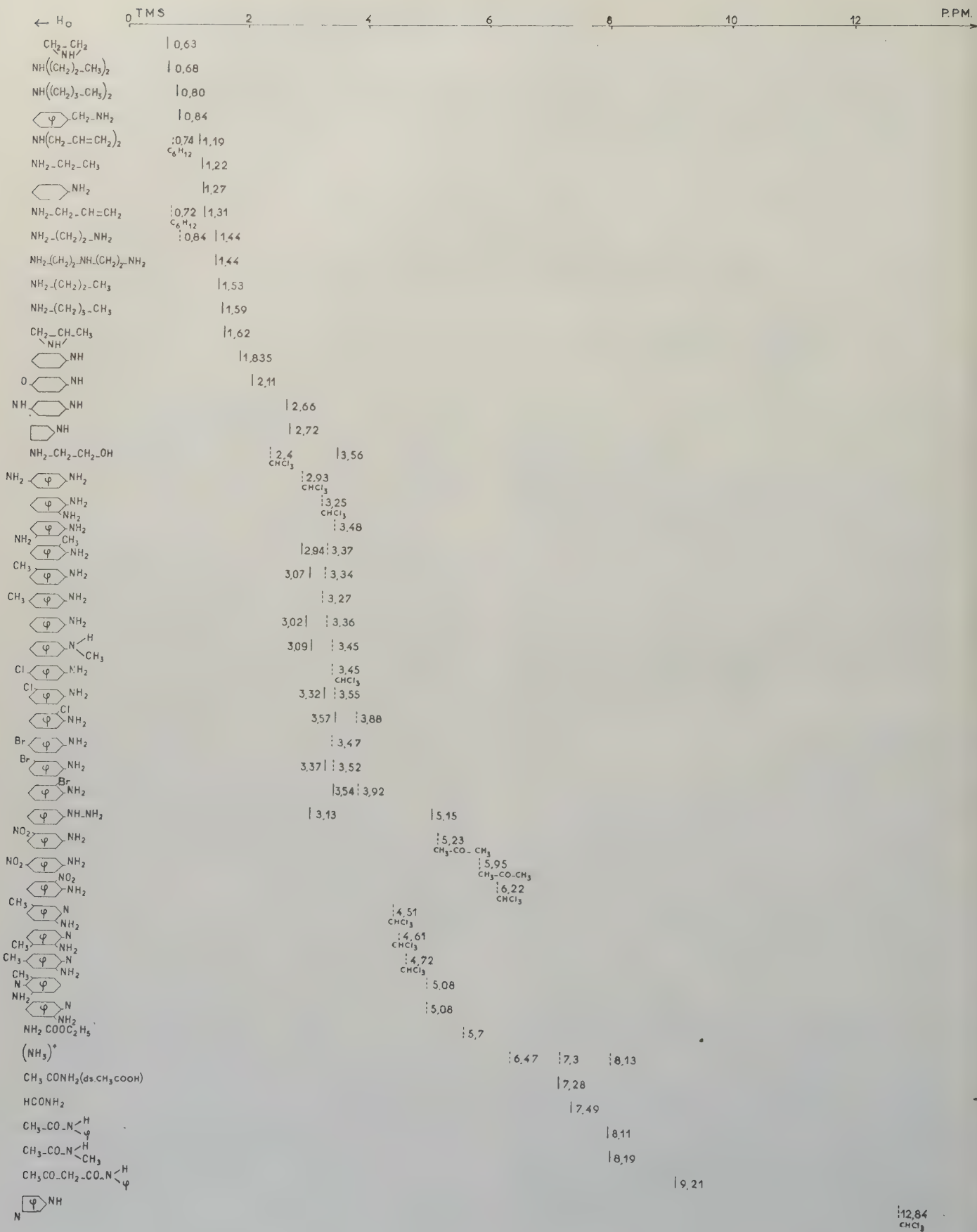
$$\delta_{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 0,84 \text{ p. p. m.} \quad \delta_{\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 3,02 \text{ p. p. m.}$$

$$\delta_{\text{NHC}_6\text{H}_5} = 8 \text{ p. p. m. (151)}$$

$$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 1,44 \text{ p. p. m. (11)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 2,32 \text{ p. p. m. (151)} \quad \delta_{\text{C}_6\text{H}_5} = 6,68 \text{ p. p. m.}$$

FIG. 1.



La raie du proton de NH de la N-méthylaniline présente un déplacement chimique inférieur à celui de l'aniline dans le cas où ces composés sont à l'état pur ; mais à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone, il n'en est plus de même (observation faite également par Meyer, Saika et Gutowsky (99)). Les valeurs de δ_{NH} alors mesurées :

$$(\delta_{\text{NHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5} = 3,45 \text{ p. p. m.} \quad \delta_{\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 3,36 \text{ p. p. m.})$$

sont en accord avec celles observées sur le proton de CH lorsque l'on passe de CH_3 à CH_2 (voir paragraphe A).

Par ailleurs, on voit, sur le tableau II, que le déplacement de la raie du proton de NH de l'aniline substituée par rapport à celui de l'aniline est qualitativement conforme à l'électronégativité du substituant (79) autre que le groupement NH_2 (*o*.phénylènediamine $\delta_{\text{NH}} = 3,25$ p. p. m. ; aniline $\delta_{\text{NH}} = 3,36$ p. p. m. ; *o*.chloroaniline $\delta_{\text{NH}} = 3,88$ p. p. m.).

Cette observation concorde avec celles faites par Corio et Dailey (32) et Bothner-By et Glick (16) (17) sur le déplacement de la raie du proton de CH du cycle benzénique provoqué par différents substituants sur ce cycle.

C) **Amides.** — Enfin, vers les champs faibles, se trouvent les raies des protons des groupements NH des amides. Ce grand déplacement est dû au caractère partiellement double de la liaison CN (99).

Il semblerait que le déplacement chimique de la raie du proton de NH des amides soit beaucoup plus sensible à la structure de la chaîne en α du groupement $\text{C}=\text{O}$ qu'à la nature des substituants sur l'atome d'azote, puisque $\delta_{\text{NH}}(\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_3)) = 8,19$ p. p. m. et $\delta_{\text{NH}}(\text{CH}_3\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)) = 8,11$ p. p. m. alors que $\delta_{\text{NH}}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)) = 9,21$ p. p. m.

D) **Conclusion.** — Les déplacements chimiques que nous avons mesurés pour les différents composés de la figure 1 sont du même ordre de grandeur que ceux indiqués par Meyer, Saika, Gutowsky (99), Chamberlain (28), Bothner-By, Glick (16) et Batdorf (6) pour les protons de NH qu'ils ont examinés dans le cadre de

leur étude générale ainsi que ceux mesurés par Mateos et coll. (95 a) dans leur étude du proton de NH (sauf dans le cas des amines aromatiques puisque ces auteurs ont utilisé un repère interne (chap. III, 2)).

Un parallèle entre les déplacements chimiques observés pour le proton de NH et la basicité des composés est possible pour les trois grands groupes, mais n'est plus valable dans un groupe d'amines voisines comme le montre le tableau II pour les amines aromatiques dont nous connaissons les pK_a (7) (21) (60) (69) : la N-méthylaniline apporte un point aberrant ($pK_a = 4,85$, $\delta_{\text{NH}} = 3,45$).

Remarque. — Il convient d'ajouter à la figure 1 deux positions de protons de groupements NH assez particulières que nous n'avons pas étudiées personnellement :

- ammoniac liquide $1 \pm 0,05$ p. p. m. (101) (129) ;
- différentes porphyrines de $-1,6$ p. p. m. à $-6,3$ p. p. m. (9) (27).

2. Effets intramoléculaires sur la largeur de la raie du proton de NH

La forme de la raie du proton de NH varie beaucoup d'un composé azoté à l'autre. A peine décelable (car extrêmement large) pour le pyrrole (49) (83) (120) (151), très large pour les amides, elle a une largeur de quelques hertz pour les amines aromatiques, enfin, elle est très fine pour les amines aliphatiques. Dans ce dernier cas, comme le note Jackman (80), il n'est pas encore établi de façon certaine que la raie du proton de NH est fine par suite de phénomènes d'échange rapide entre ces protons eux-mêmes ou bien parce que ces phénomènes d'échange sont catalysés par des traces d'impuretés. En effet, Jouve, Widenlocher et Dayan (84 a) ont montré que la raie du proton de NH de la diméthylamine ou de l'éthylamine, fine lorsque ces composés sont à l'état pur, est très large pour leur vapeur. Il est donc possible que les variations de largeur que nous observons entre les raies des protons de NH des différents composés examinés soient dues à des phénomènes intermoléculaires (échanges). Mais, étant donné que l'étude des vapeurs est actuellement limitée aux composés facilement volatils, nous n'avons pu déterminer le rôle des échanges sur la largeur de la raie du proton de NH des composés à l'état pur. De plus, la vitesse de relaxation du moment quadrupolaire joue un rôle important dans la forme de la raie du proton de NH et par conséquent, seule la méthode de la double résonance permettrait de déterminer dans quelle mesure les échanges, d'une part, et la relaxation, d'autre part, sont responsables de la forme de la raie.

Notons que, pour certains composés, nous n'avons jamais pu voir la raie du proton de NH dans le produit pur. Ainsi, pour la pipéridine, c'est une valeur obtenue par extrapolation que nous donnons, alors que

TABLEAU II

	pK_a	$\delta_{\infty\text{CCl}_4}$		
		Auteur	Suhr (136)	Yamaguchi (147)
Aniline	4,58	3,36	3,35	3,29
Orthotoluidine . . .	4,40	3,37		3,25
Métatoluidine . . .	4,70	3,34		3,25
Paratoluidine . . .	5,10	3,27	3,21	3,18
N-méthylaniline . .	4,85	3,45		
Parachloroaniline .	4,07	3,45	3,38	

Weitkamp et Korte (146 a) donnent une position pour le corps pur. De même pour la diéthylamine, nous ne pouvons pas donner la position du proton de NH, alors que Feeney et Sutcliffe (44) l'ont fait ; mais on notera que ces auteurs ont desséché cette amine sur sodium ; or, Roberts (123) avait signalé (dans le cas

du pyrrole) que la présence de sodium dans la solution affinait la raie du proton de NH.

Nous ne développerons pas davantage ici le problème de la largeur des raies, car nous y reviendrons à de nombreuses reprises dans les chapitres suivants : c'est l'un des objets essentiels de notre travail.

CHAPITRE III

Effets intermoléculaires influençant la position ou la largeur de la raie du proton de NH de quelques amines

Nous nous proposons d'examiner l'influence, sur le déplacement chimique de la raie du proton de NH de quelques amines, de leur mise en solution dans divers solvants : inertes (paragraphe 1), aromatiques ou diéniques (paragraphe 2), complexants (paragraphe 3).

D'autre part, nous étudierons (au paragraphe 4) l'effet de quantités extrêmement faibles de sels sur la largeur de la raie du proton de NH de l'aniline.

1. Autoassociation et désassociation des amines

Les résultats que nous donnerons dans ce paragraphe présenteront un caractère descriptif, car le mode « d'autoassociation » des amines est encore très discuté. Pour la raie du proton de OH, des résultats obtenus par d'autres méthodes (notamment l'absorption infrarouge), permettaient de partir de l'hypothèse d'une autoassociation par liaison hydrogène : il était donc possible de comparer à une théorie les résultats expérimentaux.

Par contre, pour le proton de NH, il n'y a pas encore de théorie valable. De plus, nous verrons que, dans le cas des amines aromatiques, il semble y avoir superposition d'au moins deux modes d'autoassociations agissant en sens contraire, en R. M. N. Les phénomènes semblent donc beaucoup plus complexes ici, et notre travail a pour but d'apporter de premières données expérimentales pour les élucider.

La dilution d'une amine dans un solvant inerte détruit les liaisons intermoléculaires qui peuvent exister dans l'amine pure. Or, l'examen de spectres R. M. N. de mélanges amine-solvant inerte a mis en évidence une différence de comportement entre la raie du proton de NH des amines aliphatiques et celle des amines aromatiques. Cette observation nous a donc amené à considérer séparément ces deux cas.

A) **Cas des amines aliphatiques.** — Par dilution dans CCl_4 ou C_6H_{12} , nous observons un déplacement vers les champs forts de la raie du proton de NH de l'éthylènediamine, l'allylamine et la diallylamine.

Feeney et Sutcliffe ont obtenu des résultats comparables pour l'éthylamine, la diéthylamine et l'isobutylamine (44).

Nous avons pu observer que ce déplacement vers les champs forts de la raie du proton de NH des amines aliphatiques et cycliques saturées est général. La raie du proton de NH de la morpholine, de l'éthylèneimine, de la propylamine, de la pipéridine (146 a) est déplacée vers les champs forts par dilution dans un solvant inerte.

Dans le cas du 2-aminoéthanol, le déplacement $\Delta\delta = -1,14$ p. p. m. correspond, par suite des échanges intermoléculaires, à la raie commune aux protons de OH et NH.

Le tableau III montre que les amines saturées sont faiblement autoassociées à l'état pur : Cette autoasso-

TABEAU III

Feeney et Sutcliffe (44)		Auteur			
	$\Delta\delta$ p. p. m.		δ_p	δ_∞	$\Delta\delta$ p. p. m.
Éthylamine . . .	— 0,095	Éthylènediamine . . .	1,44	0,84	— 0,6 (CCl_4)
Diéthylamine . . .	— 0,99	Allylamine . . .	1,32	0,72	— 0,6 (C_6H_{12})
Isobutylamine . . .	> — 0,875	Diallylamine . . .	1,119	0,74	— 0,45 (C_6H_{12})
		(2-aminoéthanol . . .	3,54	2,40	(— 1,14) (CHCl_3)

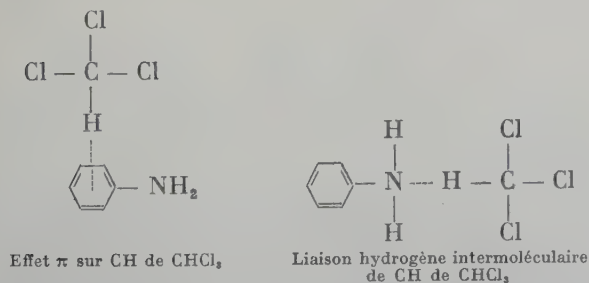
ciation est beaucoup plus faible que celle des alcools ou des phénols, mais plus grande que celle des hydrocarbures halogénés (93) ; cela nous conduit à admettre que, pour ces amines, il s'agit bien d'une autoassociation et non d'un effet de solvant du type polaire (24). Toutefois, la nature de cette autoassociation des amines aliphatiques et cycliques saturées devrait être étudiée également par des mesures d'absorption infrarouge (v. par exemple pour la pyrrolidine : Linnell et coll. (91 a)). Sous réserve de confirmation par cette technique, nous pensons que l'autoassociation se ferait ici par liaison hydrogène.

B) Cas des amines aromatiques : hypothèse de la superposition de deux phénomènes intermoléculaires : « auto-effet π » et liaison hydrogène. —

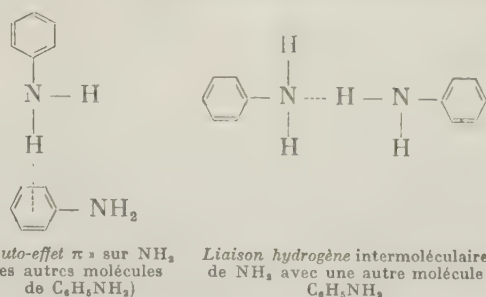
a) Difficultés techniques et théoriques rencontrées. — Contrairement à ce que nous venons de voir pour les amines aliphatiques, lorsque nous diluons une amine aromatique (par exemple : l'aniline) dans le tétrachlorure de carbone, la raie du proton de NH a un comportement *apparent* différent, selon que son déplacement chimique est mesuré par rapport à un *repère interne* ou par rapport à un *repère externe*. En effet, dans un précédent travail (54), utilisant la raie du cyclohexane comme repère interne, nous n'avions observé aucun déplacement, quelle que fût la concentration du mélange en aniline. Or, il s'agissait de la *compensation de deux phénomènes*. En effet, reprenant depuis nos mesures antérieures, mais cette fois par rapport à un repère externe (28 a), nous avons observé un déplacement *vers les champs faibles* de la raie du proton de NH, par dilution dans le tétrachlorure de carbone (fig. 2-I inférieure). Simultanément (fig. 2-I supérieure), dans ces mêmes mesures par rapport au repère *externe* — que nous effectuons en présence de 5 p. 100 de cyclohexane *interne* — la raie des protons CH de C_6H_{12} est *déplacée vers les champs forts* (donc en sens inverse de NH).

Cette difficulté technique une fois résolue, il est apparu la difficulté théorique suivante : il existerait deux phénomènes intermoléculaires superposés « auto-effet π » et effet de liaison hydrogène.

Par analogie avec les conclusions de Pajak (105), on doit distinguer :



Les expériences de R. M. N. que nous allons décrire nous ont conduit à admettre l'existence de deux effets intermoléculaires analogues pour l'aniline :



b) Expériences préliminaires sur l'effet en R. M. N. de divers solvants sur CH (cyclohexane), CH (chloroforme), NH (aniline). — Les figures 2 et 3 rassemblent nos principales données expérimentales relatives à l'action de divers solvants sur : CH du cyclohexane (fig. 2 supé-

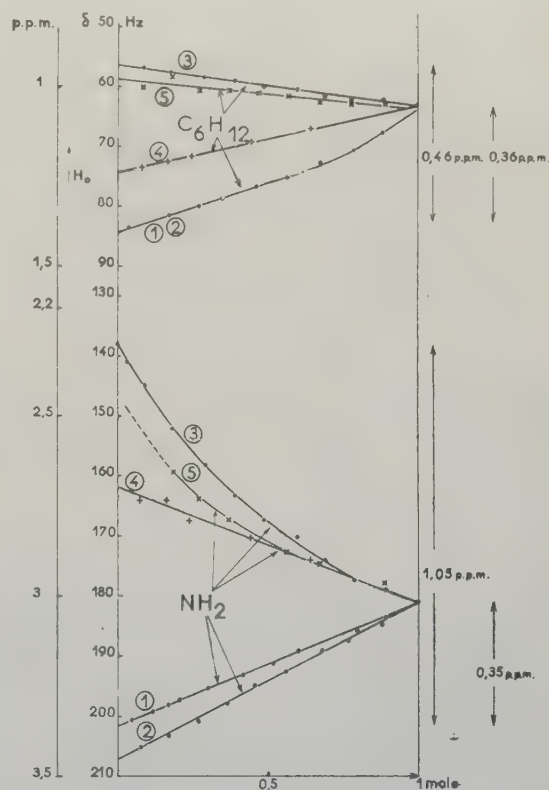


FIG. 2. — Déplacement de la raie du proton de NH de l'aniline ; de la raie du proton de CH du cyclohexane C_6H_{12} (en repère interne) :

- 1) aniline + tétrachlorure de carbone + 5 p. 100 cyclohexane,
- 2) aniline + chloroforme + 5 p. 100 cyclohexane,
- 3) aniline + benzène + 5 p. 100 cyclohexane,
- 4) aniline + pyrrole + 5 p. 100 cyclohexane,
- 5) aniline + thiophène + 5 p. 100 cyclohexane

(On trouvera dans le tableau IV les valeurs numériques correspondant à ces courbes).

rieure), NH de l'aniline (fig. 2 inférieure) et CH du chloroforme (fig. 3) ⁽¹⁾ ⁽²⁾.

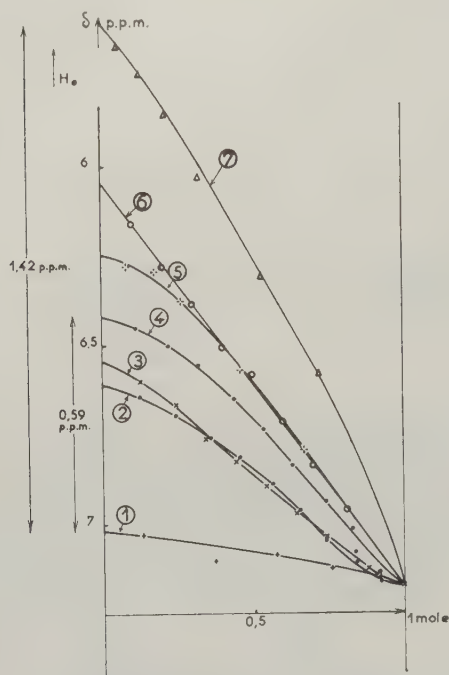


FIG. 3. — Déplacement de la raie du proton de CH du chloroforme dans :

- 1) chloroforme + cyclohexane,
- 2) chloroforme + orthochloroaniline,
- 3) chloroforme + phénylhydrazine,
- 4) chloroforme + aniline,
- 5) chloroforme + pyrrole,
- 6) chloroforme + thiophène,
- 7) chloroforme + benzène.

c) Preuves apportées à l'existence des deux effets, « Auto-effet π » et liaison hydrogène. Introduction du facteur Π .

— α) Effet π de l'aniline sur les raies CH de C_6H_{12} ou $CHCl_3$: la figure 2-1 (supérieure) montre que la raie CH de C_6H_{12} se déplace vers les champs forts, de 0,36 p. p. m. sous l'effet de quantités croissantes d'aniline.

De même, d'après la figure 3-4, la raie CH de $CHCl_3$ se déplace vers les champs forts, sous l'effet de quantités croissantes d'aniline (nous reviendrons au paragraphe suivant sur la faiblesse relative de ce déplacement).

Ces deux expériences montrent que l'aniline, qui renferme un cycle aromatique, soumet les molécules de C_6H_{12} ou de $CHCl_3$ à un effet π intermoléculaire.

C'est ce même effet π qui, pour le benzène, avait

été observé par Schneider et coll. (115), Pajak et coll. (105) (106) pour $CHCl_3$ dans C_6H_6 , et par Maryvonne Martin (93) pour C_6H_{12} dans C_6H_6 .

β) Étude de l'« auto-effet π » de l'aniline sur la raie NH : À l'inverse de cet effet π déplaçant la raie CH vers les champs forts, la figure 2-1 (inférieure) montre que la raie du proton de NH de l'aniline se déplace vers les champs faibles quand $C_6H_5NH_2$ est dilué dans CCl_4 . Ceci est dû à la diminution de l'effet π intermoléculaire exercée sur un proton de NH par les cycles aromatiques des autres molécules d'aniline environnantes : c'est ce que nous appellerons l'« auto-effet π ».

Cette hypothèse est confirmée par trois résultats :

— le proton de NH de $C_6H_5NH_2$ est sensible à l'effet π des cycles aromatiques puisque (fig. 2-3), l'introduction d'aniline dans le benzène déplace la raie de NH vers les champs forts ;

— Zimmerman et Foster (148) ont déjà mis en évidence l'existence d'un « auto-effet π » dans un composé à l'état pur, le benzène ;

— Happe (69 c) a observé, pour des mélanges pyrrole-cyclohexane, un déplacement de 0,45 p. p. m. de la raie du proton de NH (rendue fine à l'aide de la double résonance) ; ceci est favorable à l'hypothèse de l'existence d'une association par « auto-effet π » dans le pyrrole pur.

γ) Hypothèse de l'existence de liaisons hydrogène entre molécules d'aniline. Introduction du facteur Π : Nous allons montrer maintenant que, pour l'aniline pure, l'existence de l'« auto-effet π » ne peut suffire à interpréter les faits observés en R. M. N., et que nous pensons devoir lui adjoindre l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'aniline. Rappelons toutefois que les auteurs qui ont appliqué les spectres d'absorption infrarouge (9 a) (48 a) (52 a) à l'étude de ce problème, admettraient l'absence de liaisons $N-H \dots N$; à notre avis, ces expériences seraient donc à reprendre.

La figure 3 permet de comparer l'effet π créé sur le proton de $CHCl_3$ par l'aniline (fig. 3-4) et le benzène (fig. 3-7) : l'effet est plus faible dans le premier cas que dans le second. Nous allons caractériser cette différence par le facteur Π :

$$\Pi_{CHCl_3} = \frac{\Delta\delta \text{ dans aniline}}{\Delta\delta \text{ dans benzène}} = \frac{0,59}{1,42} = 0,42.$$

Comparons cette valeur à celle obtenue pour le cyclohexane dans l'aniline ou le benzène (fig. 2-1 ou 2-3 supérieures) :

$$\Pi_{C_6H_{12}} = \frac{\Delta\delta \text{ dans aniline}}{\Delta\delta \text{ dans benzène}} = \frac{0,36}{0,46} = 0,78.$$

⁽¹⁾ Sur les figures 2, 3 et suivantes (relatives à des mesures par rapport à un repère externe), nous avons tenu compte des corrections de susceptibilité magnétique.

⁽²⁾ Il convient de remarquer que la concavité des

courbes (fig. 2 et 4 à 7) est tournée vers le haut (champs forts), et non vers le bas comme pour le chloroforme (fig. 3). Le manque de données théoriques sur les « complexes π » ne nous permet pas d'interpréter cette observation.

On peut alors admettre que, le cyclohexane étant peu sensible aux liaisons intermoléculaires, la valeur $\Pi_{C_6H_{12}} = 0,78$ représente le rapport des intensités des champs secondaires H'_a et H'_b créés par la circulation des électrons π soit dans le cycle de l'aniline (H'_a), soit dans le cycle du benzène (H'_b).

Si la valeur $\Pi_{CHCl_3} = 0,42$ est plus faible que $\Pi_{C_6H_{12}} = 0,78$, c'est parce que, selon l'hypothèse de Schneider et de Pajak, il y a formation de liaison hydrogène intermoléculaire entre le proton de $CHCl_3$ et l'aniline, phénomène qui n'existerait pas entre $CHCl_3$ et C_6H_6 .

Par analogie avec ce qui précède, nous pouvons introduire (voir fig. 2-1 et 2-3 inférieures) :

$$\Pi_{C_6H_5NH_2} = \frac{\Delta\delta(NH) \text{ dans aniline}}{\Delta\delta(NH) \text{ dans benzène}} = \frac{0,35}{1,05} = 0,33.$$

Cette valeur, sensiblement inférieure à celle de Π_{CHCl_3} , nous conduit à admettre l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires, mais, cette fois, entre les molécules d'aniline elles-mêmes.

On trouvera dans le tableau IV, les figures 4 à 7, ainsi que dans les paragraphes d) e) f) qui vont suivre, le développement de cette hypothèse sur d'autres exemples.

Remarque : le tableau IV précise le rôle de la position de la substitution dans le cycle : nous voyons qu'une substitution en méta diminue la valeur de Π , alors qu'une substitution en ortho tend à l'augmenter.

d) **Cas des chloro et bromoanilines.** — Si l'infrarouge ne semble pas montrer de bande NH d'association pour l'aniline (9 a) (52 a), Bellamy (9 b, p. 253) signale, par contre, la présence d'une bande infrarouge « NH lié » dans les chloroanilines et les phénylènediamines. Or, la R. M. N. ne montre aucune différence sensible entre les déplacements de la raie des protons

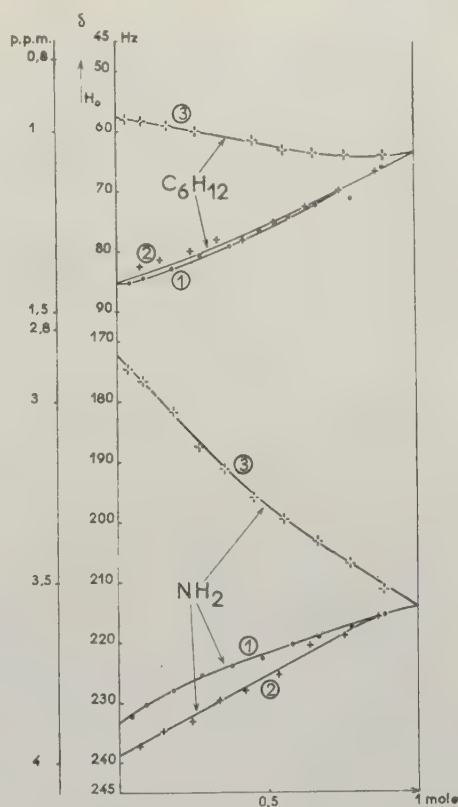


FIG. 4. — Déplacement de la raie du proton de NH de l'o.chloroaniline ; de la raie du proton de CH du cyclohexane (repère interne) :

- 1) tétrachlorure de carbone,
- 2) chloroforme,
- 3) benzène.

de NH pour les chloroanilines et pour l'aniline. En effet (fig. 4) :

o.chloroaniline :

$$\Pi_{C_6H_5} = 0,8 \quad \Pi_{NH_2} = 0,3 \quad \Pi_{CHCl_3} = 0,3 ;$$

TABLEAU IV

	δ_{NH}							δ_{NH} Yamaguchi (147)	
	$\delta_{\infty CCl_4}$	Pur	$\delta_{\infty C_6H_6}$	Π_{NH}	$\Pi_{C_6H_5}$	Π_{CH_2}	Π_{CHCl_3}	Pur	$\delta_{\infty CCl_4}$
Aniline	3,35	3,00	2,30	0,33	0,8			2,93	3,29
N-méthylaniline	3,45	3,09	2,38	0,34	0,36				
o. chloroaniline	3,88	3,57	2,87	0,3	0,8	0,6	0,42		
m. chloroaniline	3,54	3,31	2,15	0,2	0,7		0,3		
o. bromoaniline	3,91	3,54	2,95	0,4	0,9				
m. bromoaniline	3,51	3,37	2,21	0,11	0,65				
o. toluidine	3,37	2,90	2,33	0,4	0,7	0,77		2,8	3,25
m. toluidine	3,42	3,06	2,30	0,3	0,7	0,77		2,9	3,25
p. toluidine	3,27	sol.	2,24						3,18

m.chloroaniline :

$$\Pi_{C_6H_{11}} = 0,7 \quad \Pi_{NH_2} = 0,2,$$

valeurs peu différentes de celles obtenues pour l'aniline. Ceci nous conduit donc à admettre la possibilité de formation de liaisons hydrogène dans l'aniline, si nous en acceptons d'après Bellamy et Williams, l'existence dans les chloroanilines.

Les valeurs obtenues pour les ortho et métabromoanilines (fig. 5), sont très voisines de celles obtenues pour les chloroanilines (voir tableau IV).

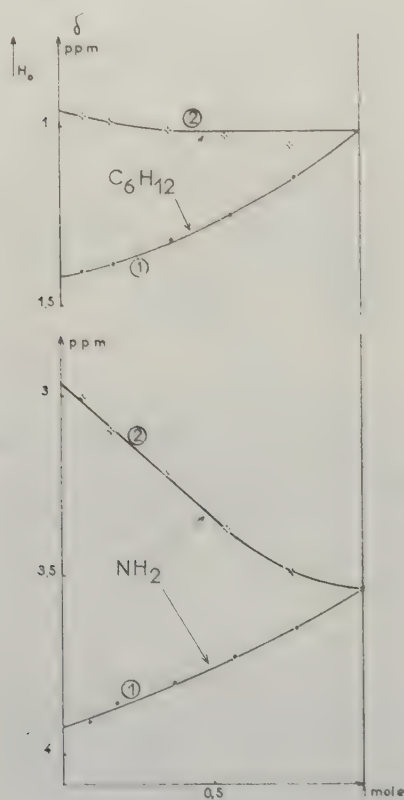


FIG. 5. — Déplacement de la raie du proton de NH de l'*o*.bromoaniline ; de la raie du proton de CH du cyclohexane (repère interne) :

- 1) tétrachlorure de carbone,
- 2) benzène.

e) **Cas des toluidines et de la N-méthylaniline.** — Yamaguchi (147) avait étudié le déplacement des raies des protons de CH_3 et de NH des toluidines et des xylidines : par dilution de ces amines dans le tétrachlorure de carbone, il obtenait pour la raie des protons de CH_3 (inactifs vis-à-vis de la formation de liaisons hydrogène) un déplacement vers les champs faibles plus important que pour les raies des protons de NH de ces composés. Yamaguchi expliquait cette différence

par l'existence de faibles liaisons hydrogène dans ces amines à l'état pur.

Nous avons repris ces mesures sur les toluidines, et sommes d'accord avec Yamaguchi : nous avons obtenu pour ces composés (tableau IV et fig. 6 et 7), des valeurs de Π sensiblement égales pour la raie du cyclohexane (0,70) et celle des protons de CH_3 (0,77). Or, cette valeur 0,70 à 0,77 est, comme pour l'aniline, très supérieure à Π_{NH} (voisin de 0,40 et 0,30).

Le cas de la N-méthylaniline est distinct des précédents, car $\Pi_{C_6H_{11}} = 0,36$.

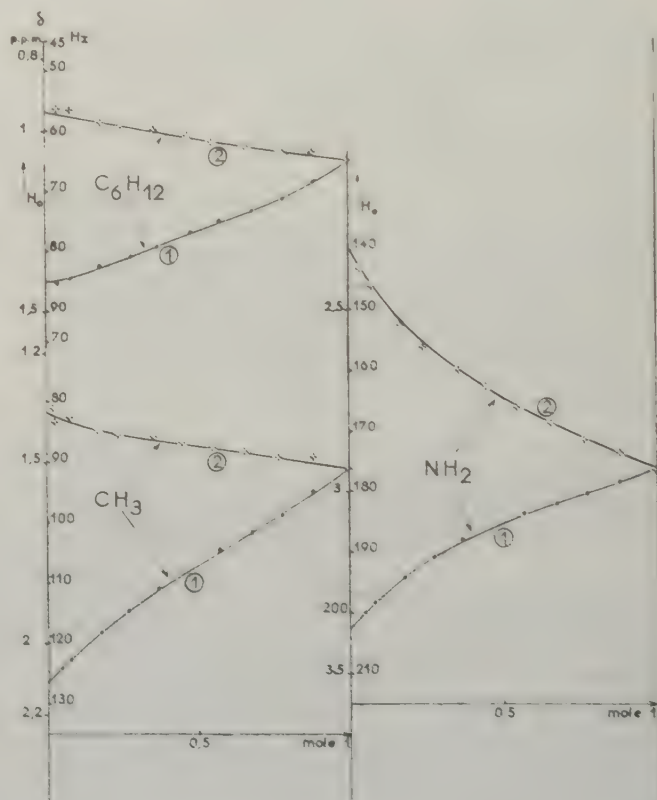


FIG. 6. — Déplacement des raies des protons de NH et de CH_3 de l'*o*.toluidine ; de la raie du proton de CH du cyclohexane (repère interne) :

- 1) tétrachlorure de carbone,
- 2) benzène.

f) **Cas de la benzylamine.** — La benzylamine, par la position de sa raie du proton de NH (1,4 p. p. m.), sa basicité et son spectre infrarouge (48 a) se classerait comme une amine aliphatique. Cependant, elle présente, pour la raie du proton de NH une courbe de dilution dans le cyclohexane semblable à celle de l'aniline et de ses dérivés. Dans la benzylamine pure, le phénomène intermoléculaire serait du type « auto-effet π ».

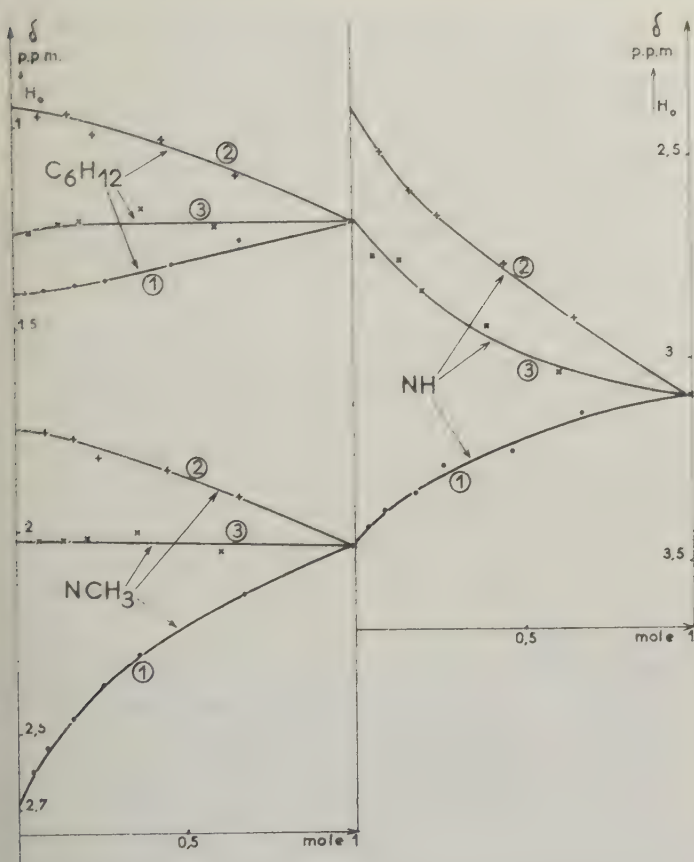


FIG. 7. — Déplacement des raies des protons de NH et de NCH_3 de la N-méthylaniline ; de la raie du proton de CH du cyclohexane (repère interne) :

- 1) tétrachlorure de carbone,
- 2) benzène,
- 3) pyrrole.

g) Conclusion. — Cet ensemble d'observations nous conduit à admettre que les amines aromatiques sont toutes « autoassociées » de façon analogue ; ceci sous réserve d'un contrôle par de nouvelles mesures d'absorption infrarouge. L'interaction dominante dans le composé à l'état pur est l'« auto-effet π » entre molécules d'amines, mais il existerait également de faibles liaisons hydrogène NH ... N entre protons de NH et atomes d'azote de molécules voisines. Il semble bien que ce soit des liaisons hydrogène et non des interactions du type polaire (24) ; car, si nous rejetons l'existence de liaisons hydrogène, nous voyons mal quel mécanisme pourrait produire les phénomènes d'échanges intermoléculaires entre protons de NH qui existent dans les amines aromatiques (comme le montre, par exemple, l'absence de couplage entre les protons de NCH_3 et de NH dans la N-méthylaniline).

2. Effet π créé sur le proton de NH par les solvants aromatiques ou diéniques cycliques

Nous avons vu que la dilution d'une amine dans le benzène produit un déplacement de la raie du proton de NH vers les champs forts : c'est l'effet π créé par circulation des électrons π sur le cycle benzénique.

Ce déplacement, très faible pour l'allylamine (tableau V), est plus important pour l'aniline et ses dérivés (tableau V et fig. 2, 4, 5, 6 et 7).

TABLEAU V

	$\Delta\delta_{\text{NH}}\text{C}_6\text{H}_6$	$\Delta\delta_{\text{NH}}\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$	$\Delta\delta_{\text{NH}}\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$
Allylamine . . .	— 0,12		
Aniline . . .	— 1,06	— 0,66	— 0,8
N-méthylaniline . . .	— 1,07	— 0,80	— 0,74
o. toluidine . . .	— 1,04	— 0,65	
m. toluidine . . .	— 1,12	— 0,74	
p. toluidine . . .	— 1,03	— 0,63	
o. chloroaniline . . .	— 1,01	— 0,9	— 0,73
m. chloroaniline . . .	— 1,39	— 0,76	
o. bromoaniline . . .	— 0,96		
m. bromoaniline . . .	— 1,30		
Chloroforme . . .	— 1,42	— 0,76	— 0,37 (105) — 0,9

Les déplacements de la raie du proton de NH que nous mesurons sont d'ailleurs sensibles aux substitutions sur le cycle aromatique de l'aniline, lorsque ce substituant est un halogène.

Le tableau V résume nos mesures relatives au benzène, au pyrrole et au thiophène.

La comparaison des figures 2-4 (aniline + pyrrole) et 2-3 (aniline + benzène) montre que l'effet π est plus faible pour le pyrrole que pour le benzène (pyrrole $\Delta\delta = -0,66$; benzène $\Delta\delta = -1,06$). Comme le précise le tableau V, ce fait est général pour toutes les amines aromatiques étudiées.

Comme nous l'avons indiqué pour le benzène, cette valeur plus faible est due, pour une bonne part, à la formation de liaisons hydrogène entre protons de l'aniline et atomes d'azote du pyrrole. Cependant, sous toutes réserves, nous nous demandons s'il n'y aurait pas superposition aux deux précédents, d'un troisième phénomène : le rôle des dimensions différentes des cycles aromatique ou diénique.

Ce dernier effet expliquerait notre observation : proton de CH de C_6H_{12} dans le benzène :

$$\Delta\delta = -0,46 \text{ p. p. m.},$$

proton de CH de C_6H_{12} dans le pyrrole :

$$\Delta\delta = -0,16 \text{ p. p. m.}$$

Pour le proton de NH de l'aniline, de la N-méthylaniline et de l'o.chloroaniline, l'effet π des électrons π du cycle diénique du thiophène est peu différent de celui mesuré pour le pyrrole (tableau V).

Notons toutefois que le thiophène produit un effet π plus important que celui du pyrrole sur la raie des protons de CH du repère interne ($-0,43$ p. p. m.).

En résumé, le proton de NH d'une amine est, comme celui du chloroforme (93) (105) (106) (115) sensible à l'effet π intermoléculaire, lorsque l'amine est mélangé à un solvant aromatique ou diénique ; toutefois, l'ordre de grandeur du phénomène peut différer par suite de l'existence possible d'un autre effet : les liaisons hydrogène intermoléculaires. Enfin, les dimensions du cycle interviennent peut-être également.

3. Complexation du proton de NH de quelques amines par des solvants oxygénés ou azotés

Le mélange d'une amine et d'un solvant possédant un groupement accepteur de protons, tel que C=O ou un atome d'azote, conduit généralement à la formation de liaisons intermoléculaires entre le proton de NH et le groupement accepteur. Dans ce paragraphe, nous examinerons l'action de la formation de telles liaisons sur le déplacement chimique de la raie du proton de NH de quelques amines. Le tableau VI résume nos expériences.

A) Complexation du proton de NH par des solvants oxygénés. — Le déplacement (vers les champs faibles) de la raie du proton de NH des amines diluées dans un solvant oxygéné (acétone, diméthylsulfoxyde) est dû à la complexation du proton de NH par l'atome d'oxygène du solvant. C'est le mécanisme généralement invoqué pour expliquer les perturbations de la fréquence infrarouge $\nu(\text{NH})$ ou harmonique (38) (48 a) (83 a) (137 a). C'est également le mécanisme admis par Maryvonne Martin (93) dans le cas du proton de OH.

a) Rôle de la nature du solvant. — Les figures 8 A et B donnent le déplacement de la raie du proton de NH de la N-méthylaniline dans divers solvants oxygénés ou azotés.

La comparaison des courbes relatives à l'acétone et au diméthylsulfoxyde (fig. 8 A, 3 et 4 ⁽¹⁾) montre que le diméthylsulfoxyde est ici plus complexant que l'acétone. Cette observation est en bon accord avec celle de Maryvonne Martin (93) concernant le déplacement de la raie R. M. N. du proton de CH du chloroforme dans les mêmes solvants.

On sait que, pour l'eau, Drinkard et Kivelson (39) et Mavel (97) ont observé des courbes de déplacements du proton de OH qui sont très peu différentes dans l'acétone et le diméthylsulfoxyde. C'est que l'eau est fortement autoassociée, ce qui n'est ni le cas de la N-méthylaniline ni celui du chloroforme : pour ces derniers, il n'y a pas de désassociation notable qui vienne s'ajouter à la complexation.

Le nitrométhane et le nitrobenzène déplacent peu la raie du proton de NH de la N-méthylaniline (fig. 8 A ⁽²⁾).

TABLEAU VI

$\Delta\delta$ p. p. m. de la raie du proton de NH sous l'action de solvants complexants.

	Acétone	Diméthylsulfoxyde	Pyridine	Triéthylamine	Acétone Yamaguchi (147)
Allylamine . . .		0,88			
Éthylène diamine .			0,6		
Aniline	1,28	1,68	1,33	0,66	1,05
N-méthylaniline .	1,59	1,99	1,54	0,79	
o. chloroaniline .	1	1,48	1,33	0,92	
m. chloroaniline .	1,32	1,9	1,61	1,03	
o. toluidine . . .		1,45	1,24	0,43	0,84
m. toluidine . . .		1,48	1,25		0,93
Chloroforme (93)	0,94	1,32	1,56 — 0,65 = 0,91	1,2	

⁽¹⁾ Les figures 8 et 9 représentent des déplacements chimiques mesurés par rapport au repère interne (cyclohexane (56)). Les δ_∞ devront donc être corrigés, le cas échéant, de l'effet π d'un solvant aromatique sur ce repère.

⁽²⁾ Ceci semble en contradiction avec l'effet bathochrome prononcé que nous observons pour ces solutions (à partir de cet effet, Danilova et coll. (33) ont déterminé une énergie de complexation de 0,6 kcal/mole dans le cas du nitrobenzène).

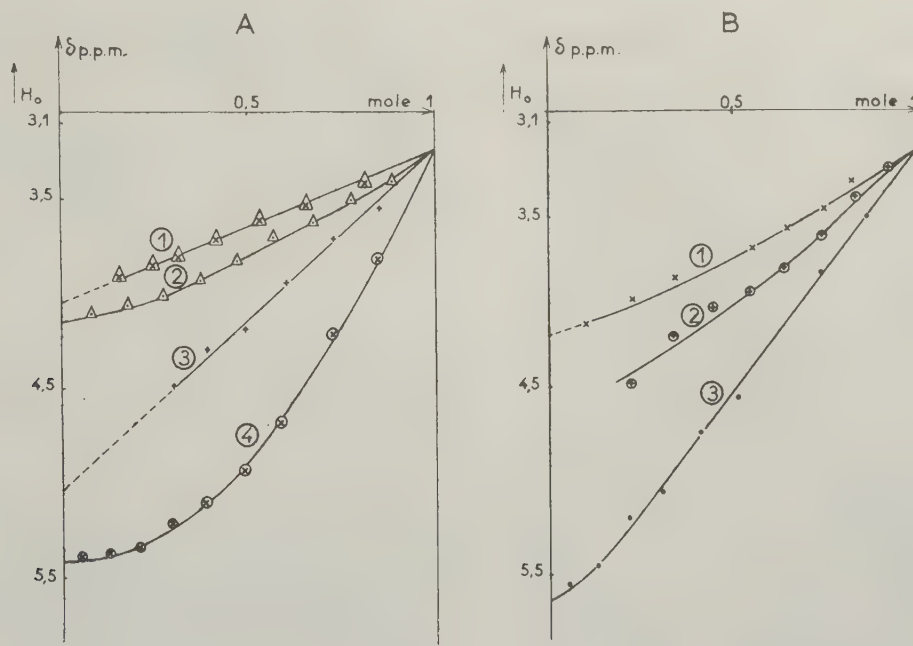


FIG. 8. — Déplacement de la raie du proton de NH de la *N*-méthylaniline (repère interne : cyclohexane) :

A) dans des solvants oxygénés : 1) nitrométhane,
2) nitrobenzène,
3) acétone,
4) diméthylsulfoxyde :

B) dans des solvants azotés : 1) triéthylamine,
2) *N*-éthylpipéridine,
3) pyridine.

Notons toutefois que, contrairement à ce que semble montrer la figure 8 A, la courbe relative au nitrobenzène est située au-dessus de celle relative au nitrométhane ; donc le nitrobenzène est moins complexant ⁽¹⁾.

b) Rôle de la nature de l'amine. — Considérons un même solvant, le diméthylsulfoxyde. La raie du proton de NH de l'*allylamine* (tableau VI) subit un déplacement plus faible que la raie des protons de NH de l'*aniline* (tableau VI) et de ses dérivés (fig. 9) (tableau VI). Cette augmentation de $\Delta\delta$ de l'*allylamine* aux amines aromatiques peut être expliquée par la différence de basicité entre l'*allylamine* ($pK_a = 9,49$ (68 a)) et celle des amines aromatiques (pK_a de l'ordre de 5 (chap. II)) : cette différence implique une plus faible mobilité du proton de NH de l'*allylamine*.

De façon générale, le tableau VI et les figures 8 et 9 montrent que les amines se classent, comme suit, par

ordre de complexation croissante dans les solvants oxygénés ⁽²⁾.

allylamine < *o*.toluidine
< *m*.toluidine < *o*.chloroaniline < aniline
< *m*.chloroaniline < *N*-méthylaniline

c) Effet du solvant sur les raies des protons CH du cycle aromatique. — Clough (29) pour l'ortho-bromoaniline, Diehl et Granacher (37) (37 a) (61) pour l'aniline et Yamaguchi (147) pour la 2,5-diméthylaniline ont observé que la mise en solution de ces amines dans l'*acétone* entraînait des déplacements des raies des protons de CH du cycle aromatique. Ainsi, la figure 10 indique que les raies des protons de CH en ortho du groupement NH_2 de l'aniline sont plus déplacées (vers les champs faibles)

⁽¹⁾ Cela est dû à ce que l'effet π du cycle du nitrobenzène provoque sur la raie des protons de CH du cyclohexane un déplacement de $-0,46$ p. p. m. (fig. 11) ; la *N*-méthylaniline ne la déplace que de $-0,16$ p. p. m. (fig. 7). Par conséquent, la courbe expérimentale de déplacement dans le nitrobenzène doit être corrigée de $-0,30$ p. p. m. Elle est donc située au-dessus de celle relative au nitrométhane, contrairement à ce que laisserait croire la figure 8 A, sur laquelle les corrections de repère n'ont pas été faites.

⁽²⁾ Yamaguchi (147), pour l'aniline et les ortho et méta toluidines dans l'*acétone*, donne des variations des déplacements qui sont en assez bon accord avec les nôtres (tableau VI).

— Par contre, Clough (29) a trouvé pour la complexation du proton de NH de l'ortho-bromoaniline par l'*acétone*, une variation de $0,45$ p. p. m. valeur beaucoup plus faible que celles que nous donnons dans le tableau VI pour d'autres dérivés de l'aniline.

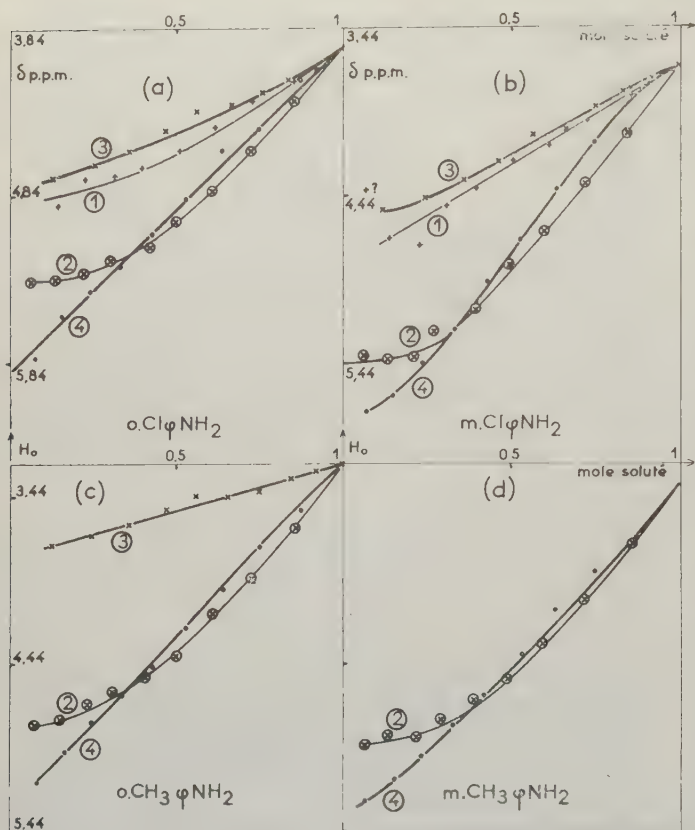


FIG. 9. — Déplacement de la raie du proton de NH dans des solvants oxygénés (courbes en traits fins) ou azotés (courbes en traits épais) :

- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| a) <i>o</i> .chloroaniline, | 1) acétone, |
| b) <i>m</i> .chloroaniline, | 2) diméthylsulfoxyde, |
| c) <i>o</i> .toluidine, | 3) triéthylamine, |
| d) <i>m</i> .toluidine, | 4) pyridine. |

par l'acétone (fig. 10 B) que par le tétrachlorure de carbone (fig. 10 A). Pour tous les dérivés de l'aniline mélangés à l'acétone que nous avons examinés, nous avons observé des variations semblables pour les protons de CH du cycle aromatique de ces amines (fig. 10 B).

Le diméthylsulfoxyde produit, sur les raies des protons des CH du cycle aromatique, des effets qualitativement comparables à ceux mesurés pour l'acétone.

L'interprétation de ces modifications des raies des protons des CH du cycle aromatique de l'aniline et de ses dérivés n'est pas encore élucidée :

— Diminution de l'effet d'écran sur le proton en ortho (due à la complexation du proton de NH (29)) (hypothèse la plus probable). Complexation possible des protons du cycle par l'acétone (127). La R. M. N. ne permet pas de distinguer les deux phénomènes, et il conviendrait de reprendre l'étude des spectres infrarouges.

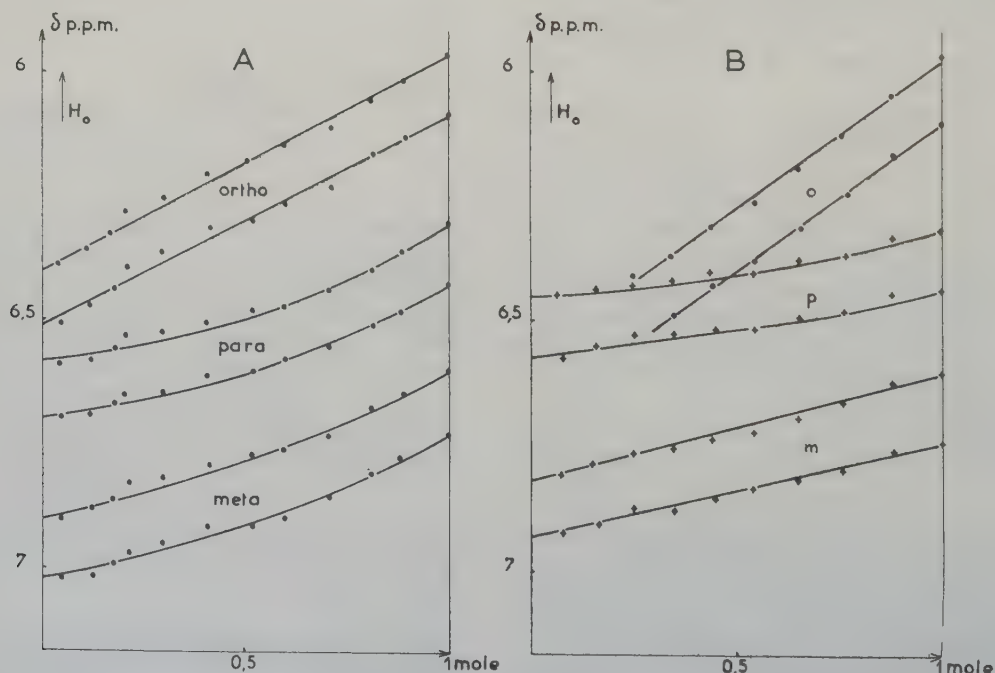


FIG. 10. — Déplacements des raies des protons des CH du cycle aromatique de l'aniline :
A) dans le tétrachlorure de carbone, B) dans l'acétone.

B) Complexation du proton de NH par des solvants azotés. — La comparaison des courbes de déplacement de la raie du proton de NH de l'aniline dans la pyridine et la triéthylamine (fig. 11) semble mettre en évidence une *différence de comportement entre cette amine et le chloroforme* dans les mêmes solvants, contrairement à ce que nous venons d'observer pour les solvants oxygénés.

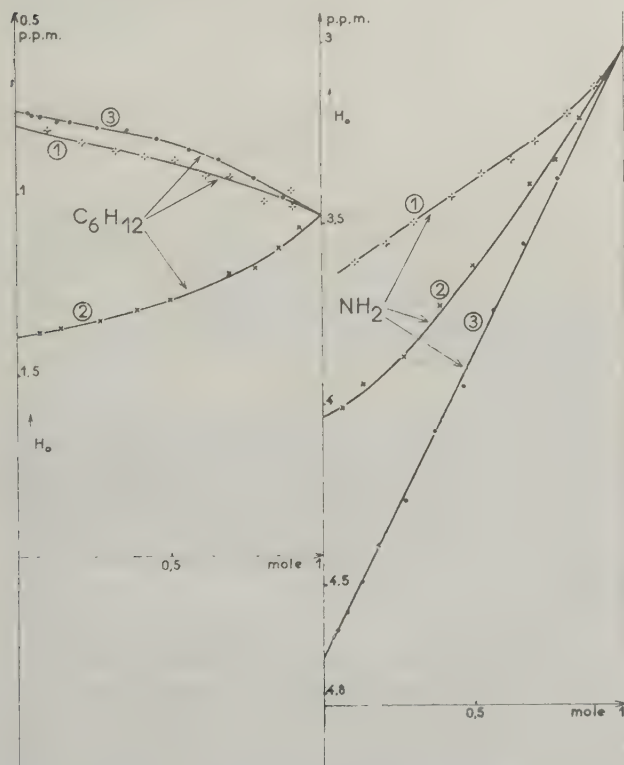


FIG. 11. — Déplacement des raies du proton de NH de l'aniline ; des raies des protons des CH du cyclohexane (en repère interne) dans :

- 1) nitrobenzène,
- 2) triéthylamine,
- 3) pyridine.

M. Martin (93) a mesuré, pour la raie du proton de CH du chloroforme, $\Delta\delta = 1,20$ m. p. m. dans la triéthylamine, et $\Delta\delta = 1,56 - 0,65 = 0,96$ p. p. m. dans la pyridine (1).

Au contraire, la raie du proton de NH de l'aniline (fig. 11 et tableau VI) subit un déplacement dû à la complexation $\text{NH} \dots \text{N}$ par l'atome d'azote deux

fois plus grand dans la pyridine ($\Delta\delta = 1,33$ p. p. m.) que dans la triéthylamine ($\Delta\delta = 0,66$ p. p. m.).

Même en tenant compte de la surestimation de $\Delta\delta$ mesuré dans la pyridine (2), nous ne rendons pas compte du faible déplacement de la raie du proton de NH dans la triéthylamine, pourtant beaucoup plus basique que la pyridine.

Le déplacement relativement faible de la raie du proton de NH des amines par la triéthylamine se retrouve pour la N-méthylaniline (fig. 8 B-1), les ortho et méta chloro-aniline (fig. 9 a3 et b3), l'ortho toluidine (fig. 9 c3) et l'allylamine (tableau VI).

Mais, en fait, il semble que le mécanisme de complexation des amines par la triéthylamine soit différent de celui rencontré dans les autres solvants. Par exemple, la mise en solution de la N-méthylaniline dans la triéthylamine fait apparaître le couplage (3) entre le proton de NH et les protons de NCH_3 ($J = 5,18$ Hz). Ce couplage apparaît même pour des concentrations très faibles en triéthylamine ($7,5 \cdot 10^{-4}$ mole ; $J = 4,2$ Hz) (fig. 12) puis croît jusqu'à la valeur de 5,18 Hz alors qu'il n'apparaît jamais dans la N-méthylaniline pure même soigneusement distillée.

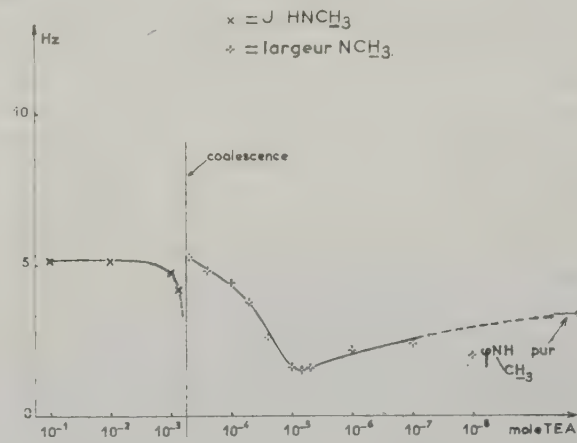


FIG. 12. — Largeur de la raie des protons de NCH_3 et valeur du couplage J dans les mélanges N-méthylaniline-triéthylamine.

L'augmentation de la largeur de la raie des protons du NCH_3 puis la variation de J (après la décoalescence) en fonction de la concentration en triéthylamine montre que ce solvant ralentit considérablement les échanges entre protons de NH (voir chap. III, 4 au sujet des

(1) Il faut corriger de $-0,65$ p. p. m. la valeur de $\Delta\delta$ donnée (93) pour tenir compte de l'effet π de la pyridine sur la position de la raie du cyclohexane repère interne (fig. 11).

(2) dû à l'effet π du cycle qui doit avoir, sur le proton de NH, une action analogue à celle produite sur les protons des

CH du cycle (soit un déplacement vers les champs faibles).

(3) Il s'agit bien d'un couplage, puisque nous retrouvons la même distance entre les deux composantes de la raie, que le spectre soit enregistré à 25 ou 60 MHz.

échanges) même pour des concentrations très faibles en triéthylamine.

Le ralentissement des phénomènes d'échange entre protons de NH par la triéthylamine se retrouve pour la *phénylhydrazine*. Cette amine ne présente deux raies distinctes pour les protons de NH_2 et celui de NH (fig. 1) qu'à l'écart pur (et seulement après une purification rigoureuse). Or, dès que la *phénylhydrazine*, même impure (une seule raie à 3,80 p. p. m. commune aux protons des deux groupements NH), est mise en solution dans la triéthylamine, nous voyons apparaître les deux raies distinctes pour les protons des groupements NH et NH_2 (le rapport des intensités des deux raies est respecté).

Cas extrême, pour l'*allylamine*, il se produit une réaction (précipité blanc) pour les concentrations en triéthylamine supérieure à 0,66 mole ; c'est la concentration correspondant à une molécule d'*allylamine* pour deux molécules de triéthylamine, donc à la possibilité pour tous les protons de NH d'être complexés par un atome N appartenant au solvant.

La triéthylamine est la seule amine tertiaire pour laquelle nous ayons observé l'action sur les phénomènes d'échanges. En effet, des amines telles que la tri-*n*-propylamine, la *N*-méthylmorpholine, la *N*-éthylpipéridine ne provoquent pas la même diminution de vitesse d'échange (le couplage entre le proton de NH et ceux de NCH_3 n'apparaît pas), bien que ces solvants aient tous une basicité comparable à celle de la triéthylamine ; mais — bien entendu — toutes ces amines déplacent plus fortement la raie du proton de NH que la triéthylamine (fig. 18 B).

L'ensemble de ces résultats pourrait conduire à penser que les liaisons hydrogène formées sont très stables, la faible variation de déplacement chimique $\Delta\delta$ observée pour la raie du proton de NH dans ce solvant (pour les amines aromatiques) serait due au fait que, dans les mélanges *aniline-triéthylamine*, c'est le complexe 1 : 1 qui se formerait, et non un complexe 1 : 2 comme pour les autres solvants. C'est ce qu'ont montré les études de ces mélanges par absorption infrarouge (83 a).

C) **Cas du chloroforme.** — Les résultats de nos mesures ⁽¹⁾ nous ont conduit à classer le chloroforme parmi les solvants complexants (faibles). En effet, la raie du proton de NH de l'*aniline* (fig. 2-2) et celle de l'*o*-chloroaniline (fig. 4-2) sont déplacées vers les champs faibles par ce solvant.

La très faible valeur de ce déplacement ($\Delta\delta = 0,1$ p. p. m. pour l'*aniline* et $\Delta\delta = 0,08$ p. p. m. pour l'*ortho* chloroaniline) nous conduit toutefois à être très réservé quant à son interprétation. Il semble qu'il y ait bien action intermoléculaire entre le soluté et le

solvant : en effet, nous observons pour les raies des protons des CH du cycle de l'amine aromatique des variations de déplacement chimique différentes de celles mesurées dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone) (fig. 10 A), mais, par contre, du même ordre de grandeur que celles mesurées dans l'acétone (fig. 10 B) pour les raies des protons des CH en *ortho*.

D) **Conclusion.** — Si nous classons les solvants complexants par ordre de complexation croissant, nous obtenons, pour les amines que nous avons étudiées :

chloroforme < NO_2R < triéthylamine < acétone
< pyridine < diméthylsulfoxyde

Nous voyons (tableau VI) que les déplacements mesurés pour l'*aniline* et ses dérivés sont à peu près du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour le chloroforme, dans ces mêmes solvants, par M. Martin (93). Par contre, pour les amines aliphatiques, les déplacements sont nettement plus faibles.

L'ensemble de nos résultats permet de confirmer que le proton de NH des amines donne lieu, lorsque celles-ci sont diluées dans un solvant oxygéné ou azoté, à des liaisons $\text{NH} \dots \text{N}$ ou $\text{NH} \dots \text{O}$. Ces liaisons sont beaucoup moins fortes que celles des protons de OH (35) (38) mais toutefois, sont visibles par R. M. N. Il reste à interpréter l'anomalie rencontrée pour la triéthylamine (formation d'un complexe relativement stable ?).

4. Phénomènes d'échanges : influence d'impuretés sur la largeur de la raie du proton de NH des amines

Au cours de notre travail, nous avons fait incidemment cette observation importante : la largeur de la raie du proton de NH varie beaucoup, pour une même amine, selon son degré de pureté (57) (Nous ne parlerons que de la largeur de la raie, car cette raie ne présente de structure dans aucun des cas envisagés.)

Nous avons donc pensé que, comme dans le cas des alcools (3) (93), des traces d'impuretés jouaient un rôle important dans les phénomènes d'échanges intermoléculaires qui se produisent entre les protons des groupements NH des amines. Cet effet est particulièrement marqué dans les amines aromatiques qui, à l'état pur, ont une raie du proton de NH assez élargie par le moment quadropolaire de l'azote (dans ce cas, les échanges sont suffisamment lents pour que l'effet de ce moment se fasse sentir).

⁽¹⁾ Nous n'avons pu étendre ces observations aux amines aliphatiques car (bien que la variation du déplacement chimique de la raie du proton du chloroforme soit très régulière), nous n'avons jamais pu tracer de courbe de déplace-

ment de la raie du proton de NH des amines aliphatiques dans le chloroforme : les mesures sont incohérentes, quelles que soient les précautions expérimentales prises.

A) Effet du solvant sur la largeur de la raie du proton de NH de l'aniline. — La largeur de la raie du proton de NH de l'aniline purifiée est environ 7 Hz (1). Lorsque cette aniline est mise en solution, la largeur de la raie du proton de NH augmente pour certains solvants tels que l'acétone. Les liaisons hydrogène qui se forment entre le proton de NH et le solvant entreraient en compétition avec celles dont nous admettons l'existence dans le corps pur et par l'intermédiaire desquelles se font les échanges entre protons (78). Ainsi, pour une même concentration en aniline (par exemple équimolaire), la largeur de la raie du proton de NH varie avec la nature du solvant, comme le montre le tableau VII.

TABLEAU VII

Aniline pure		7 Hz
Aniline 50 p. 100 ; pyridine	50 p. 100	7,8 Hz
Aniline 50 p. 100 ; C_6H_6	50 p. 100	8 Hz
Aniline 50 p. 100 ; triéthylamine	50 p. 100	11,7 Hz
Aniline 50 p. 100 ; acétone	50 p. 100	15 Hz

D'autre part, la concentration du mélange influence également la largeur de la raie. Pour des solutions d'aniline dans l'acétone, nous avons observé une augmentation linéaire de la largeur de la raie.

La dilution de l'aniline dans l'acétone entraîne une complexation de l'amine par ce solvant, comme nous l'avons vu (chap. III, 3). Les liaisons hydrogène qui se forment entre le proton de NH et l'oxygène de l'acétone entraînent la rupture des faibles liaisons intermoléculaires qui existent entre les molécules d'aniline à l'état pur. Lorsque la concentration en aniline du mélange diminue, le nombre de molécules d'amines qui sont complexées augmente, et, par conséquent, la durée de vie d'un proton sur un même atome d'azote augmente.

B) Largeur de la raie du proton de NH de l'aniline dans les mélanges aniline + acétate d'aniline (fig. 13-1). — Lorsque des quantités croissantes d'acétate d'aniline (2) sont ajoutées à de l'aniline pure, la raie du proton de NH de l'aniline s'affine. Cette diminution de largeur de la raie du proton de NH se produit assez brusquement à partir d'une certaine concentration en sel.

Lorsque la quantité de sel ajoutée à la solution continue à augmenter, la diminution de largeur de la raie est assez rapide, et ne semble limitée que par la résolution de l'appareil et la viscosité des solutions. Cet

(1) Toutes les valeurs que nous donnons pour les solutions sans sel sont les moyennes, car les résultats varient légèrement avec la provenance de l'amine, et le laps de temps écoulé entre la distillation et les mesures.

(2) Nous avons d'abord pris l'acétate d'aniline car, sans donner de solution solide, il peut être dissous en plus grande quantité dans l'aniline que les autres sels de cette amine.

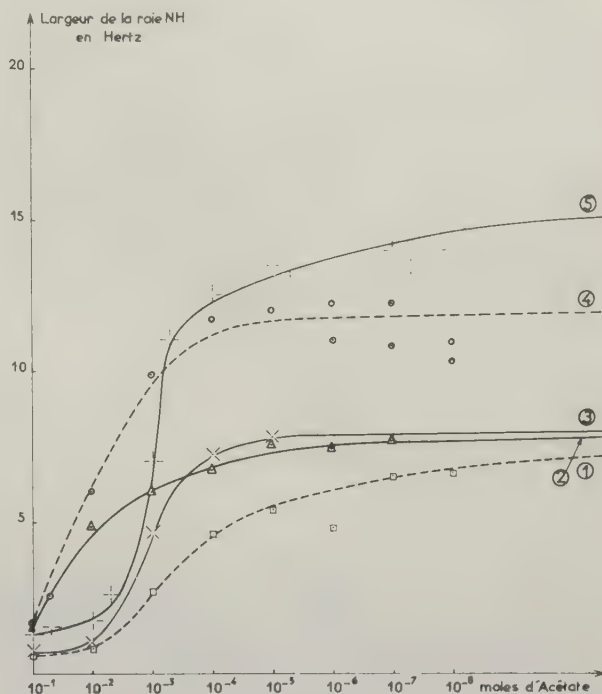


FIG. 13. — Largeur de la raie du proton de NH de l'aniline dans des mélanges aniline + acétate d'aniline 50 p. 100 — solvant 50 p. 100.

- 1) aniline + acétate d'aniline,
- 2) aniline + acétate d'aniline 50 p. 100 + pyridine 50 p. 100.
- 3) aniline + acétate d'aniline 50 p. 100 + C_6H_6 50 p. 100,
- 4) aniline + acétate d'aniline 50 p. 100 + triéthylamine 50 p. 100,
- 5) aniline + acétate d'aniline 50 p. 100 + acétone 50 p. 100.

affinement rapide de la raie du proton de NH se produit dans une gamme de concentration en sel assez restreinte (10^{-5} à $5 \cdot 10^{-2}$ mole d'acétate).

C) Rôle de la nature du solvant sur l'action du sel (fig. 13, courbes 2, 3, 4, 5). — Si nous considérons maintenant des mélanges aniline + solvant, et leur ajoutons des quantités croissantes d'acétate d'aniline (la concentration en solvant restant constante), la courbe donnant la largeur de la raie du proton de NH en fonction de la concentration en acétate garde la même forme générale quel que soit le solvant. Par contre (fig. 13), les concentrations en sel provoquant le palier des courbes varient avec le solvant : le palier est d'autant plus déplacé vers les concentrations élevées en acétate que le solvant est plus basique (3).

(3) Dans le cas de la triéthylamine et de la pyridine, des difficultés techniques de solubilité et de viscosité ne nous ont pas permis de vérifier si les courbes présentaient, comme dans le cas aniline pure, aniline + benzène et aniline + acétone, une asymptote à la largeur limite correspondant au maximum de résolution de l'appareil.

D) **Rôle de la concentration en solvant des mélanges** (fig. 14). — Si, pour un même solvant (acétone par exemple), la concentration du mélange varie, la largeur de la raie dans le mélange exempt de sel varie. L'intervalle de concentrations en sel correspondant au palier des courbes (fig. 14) reste constant.

Les concentrations en sel qui produisent la rapide diminution de la largeur de la raie NH varient avec la nature du solvant, mais non avec la concentration. Donc, l'intervalle de concentration en sel qui produit le palier des courbes est caractéristique d'un mélange aniline + solvant donné.

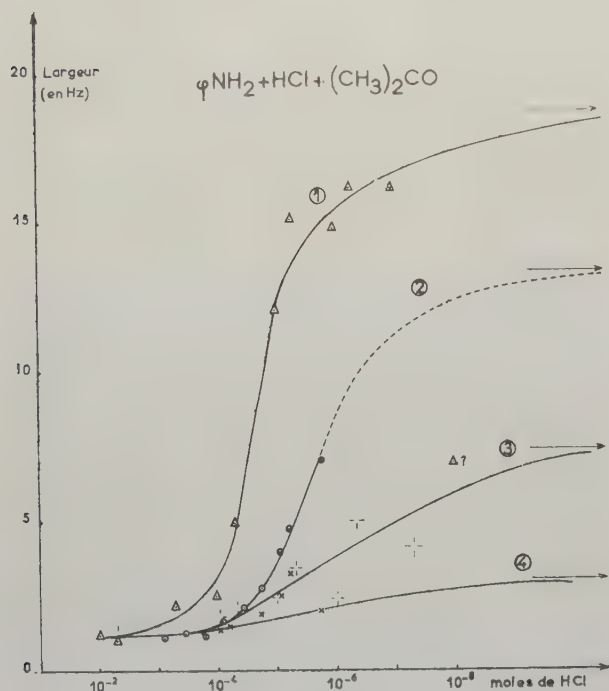


FIG. 14. — Largeur de la raie du proton de NH de l'aniline dans des mélanges aniline + chlorhydrate d'aniline + acétone.

- 1) aniline 25 p. 100 acétone 75 p. 100,
- 2) aniline 50 p. 100 acétone 50 p. 100,
- 3) aniline 75 p. 100 acétone 25 p. 100,
- 4) aniline 100 p. 100 acétone 0 p. 100.

E) **Rôle de la nature du sel** (fig. 15). — Si, dans un mélange aniline + solvant donné nous changeons la nature du sel introduit, l'intervalle de concentration produisant la rapide diminution de la largeur de la raie NH varie. Ainsi, pour le mélange équimolaire aniline + acétone, le palier des courbes est déplacé vers les fortes concentrations en sels si celui-ci est moins dissocié. Ainsi, nous voyons (fig. 15) que, pour le chlorhydrate et le bromhydrate d'aniline, l'intervalle de concentrations produisant le palier se situe sensi-

blement entre $5 \cdot 10^{-7}$ et $5 \cdot 10^{-5}$ mole de sel, alors que, pour l'acétate, il se situe entre 10^{-4} et 10^{-2} moles de sel.

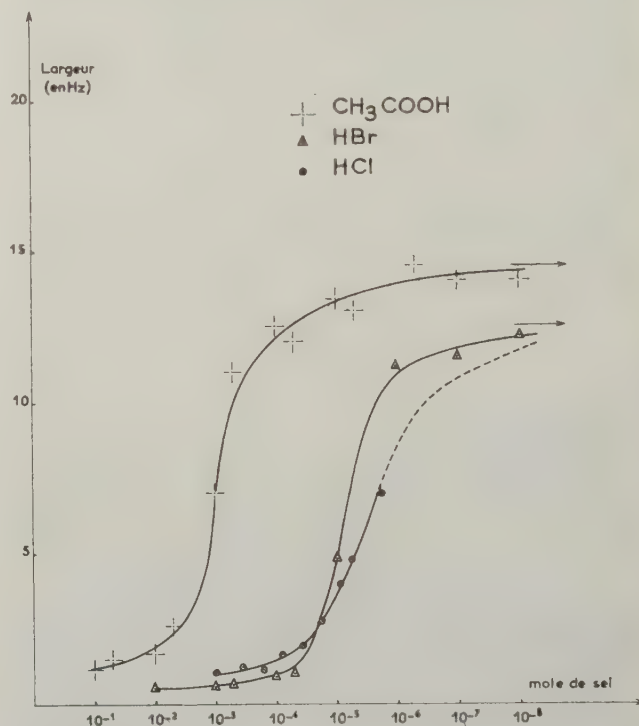


FIG. 15. — Largeur de la raie du proton de NH de l'aniline dans des mélanges aniline + sel 50 p. 100, acétone 50 p. 100.

- 1) chlorhydrate,
- 2) bromhydrate,
- 3) acétate.

En résumé, nous voyons que, dans certains cas, la présence de sels à l'état de traces a un effet très important sur la largeur de la raie du proton de NH. Ces impuretés catalysent les échanges entre les protons des groupements NH. En effet, nous avons vu (53) que la présence de triéthylamine dans la N-méthylaniline bloquait les échanges entre NH et faisait apparaître un dédoublement de la raie des protons de NCH_3 par couplage J avec le proton de NH. Or, la figure 16 prouve que l'addition de sel à une telle solution provoque la coalescence des deux composantes de la raie du proton de NCH_3 (qui se produit pour 0,03 mole de chlorhydrate d'aniline), coalescence qui met en évidence le rétablissement des phénomènes d'échanges intermoléculaires entre les protons de NH (ou du moins une accélération telle que leur durée de vie devient inférieure au temps de relaxation du spin nucléaire) (58).

La forme des courbes obtenues (fig. 13, 14 et 15) permettrait de penser que l'accélération des phénomènes d'échanges correspond à une neutralisation. Mais nous n'avons pas pu mener à bien les mesures de pK corres-

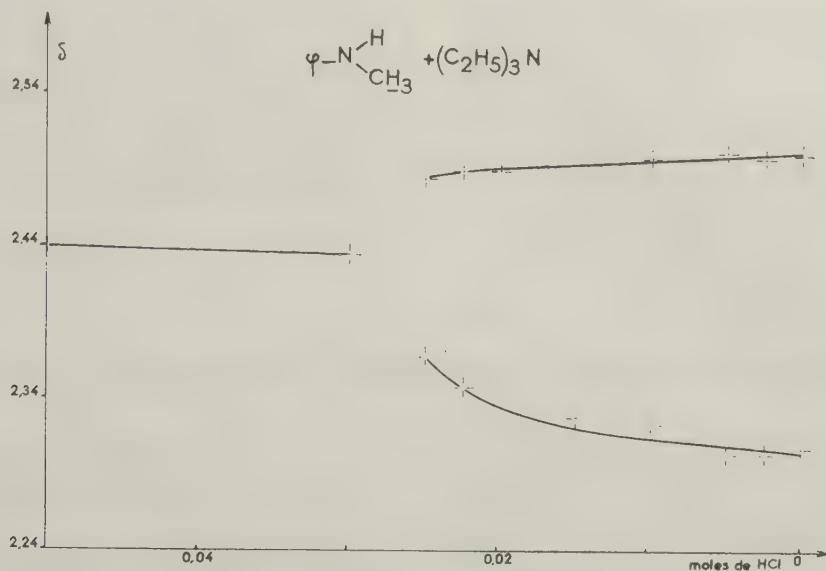


FIG. 16. — Déplacement chimique de la raie des protons du NCH_3 de la *N*-méthylaniline dans la triéthylamine en présence d'acide chlorhydrique.

pendant à ces mélanges, car ils réagissent sur la solution que contient l'électrode au calomel.

La variation de largeur de la raie du proton de NH de l'aniline en présence de sel de l'amine ne s'accompagne pas de déplacement de la raie de ce proton pour les concentrations en sel que nous avons envisagées.

F) Généralisation des observations précédentes. —

Le rôle des impuretés ioniques (à l'état de traces) sur les mécanismes d'échanges intermoléculaires entre protons mobiles semble très général. En effet, Arnold (3) a montré que des traces d'acide ou de base (10^{-5} mole) dans l'éthanol suffisent à provoquer la coalescence complète du triplet du proton de OH. D'autre part, Roberts (123) avait signalé le rôle de traces de sodium sur la raie du proton de NH dans le pyrrole. Plus récemment, Joop et Zimmermann (83) ont étudié l'action de traces de potassium sur la raie du proton de NH du pyrrole, de l'imidazole, du pyrazole et du 1,2,4-triazol. Pour des concentrations en potassium de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ mole de potassium, ces auteurs ont observé un affinement remarquable de la raie du proton de NH de ces composés, alors que, pour ces produits à l'état pur, cette raie est pratiquement perdue dans le bruit de fond.

Enfin, dans le cas des amines aliphatiques telles que la pipéridine (fig. 17), nous n'avons pu déceler la raie attribuable au proton de NH que lorsque le produit est impur. Or, les amines saturées, contrairement aux amines aromatiques, sont très sensibles aux traces d'eau. Nous avons d'abord distillé la pipéridine, sans

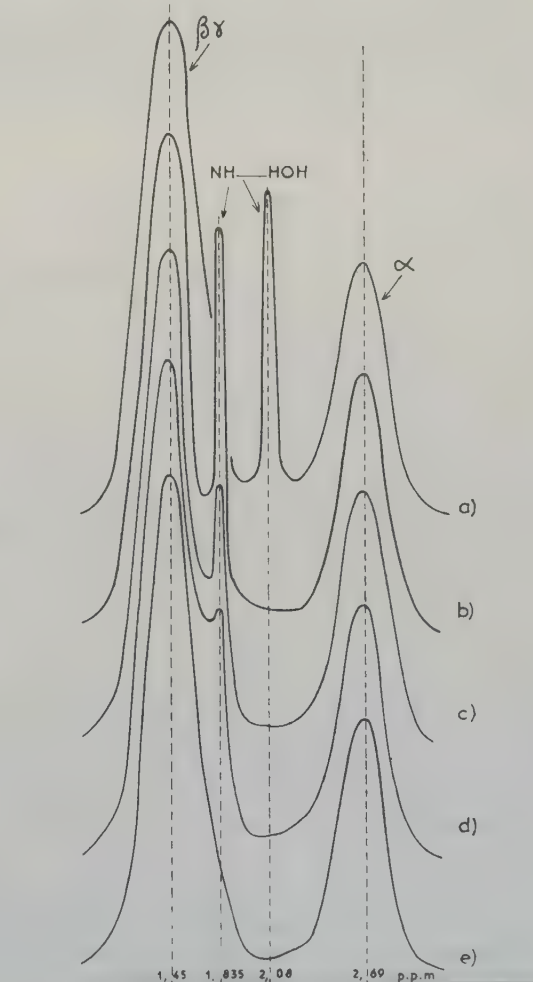


FIG. 17. — Spectres de pipéridine hydratée mise sur desséchant.

la dessécher (fig. 17 a); le spectre de l'amine ainsi préparée présente la raie attribuable au proton de NH. Nous avons alors mis l'amine sur desséchant (tamis moléculaire), et nous avons examiné, au cours du temps, l'évolution de la raie, que nous attribuons au proton de NH. Nous voyons (fig. 17 b), tout d'abord, cette raie se déplacer, puis rester fixe, mais diminuer alors d'inten-

sité, et s'élargir jusqu'à disparaître sous la raie des protons β et γ du cycle.

Ce résultat nous permet de supposer que, dans la pipéridine purifiée, et desséchée, la raie du proton de NH n'est pas visible. Dans le cas de cette amine, nous voyons que des traces d'eau jouent le même rôle que les traces de sel d'aniline dans l'aniline.

CHAPITRE IV

Effets intermoléculaires entre amines et protons de CH acides

Les molécules organiques contenant un groupement CH dont l'hydrogène est acide (en fait, nous ne considérons que les protons de groupements $\text{C} - \text{CH} - \text{C}$),



donnent lieu, avec les amines, soit à des phénomènes d'échanges intermoléculaires, soit à des réactions chimiques. Nous donnerons, au paragraphe 2 divers exemples du premier cas. Mais cette étude avait montré que la nature de l'amine n'était pas le seul facteur déterminant de ces phénomènes. Nous avons donc été conduit à étudier, au préalable (paragraphe 1), à l'état pur, des molécules comprenant le groupement $\text{C} - \text{CH} - \text{C}$



où le proton de CH est acide (énolisation possible).

1. Étude de la mobilité de protons de CH acides

par examen de la tautomérie céto-énol

Le problème de l'équilibre céto-énolique peut, dans certains cas, être partiellement ⁽¹⁾ résolu par R. M. N. En effet, les formes céto et énol d'un composé présentent des groupes de raies différents.

A) **Acétylacétate d'éthyle pur.** — Par exemple, pour l'acétylacétate d'éthyle (fig. 18), seul le spectre de la forme énol présente les raies des protons des groupements OH et =CH; de plus, la raie des protons du CH_3 terminal est différente pour les deux formes. La raie des protons du CH_3 terminal de la forme céto est déplacée vers les champs faibles par rapport à la raie de ces mêmes protons

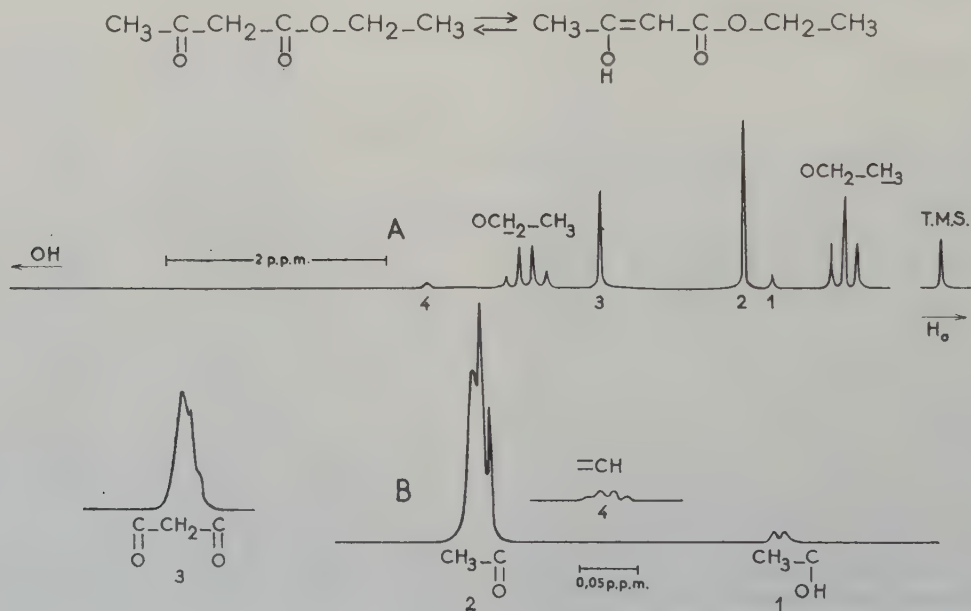
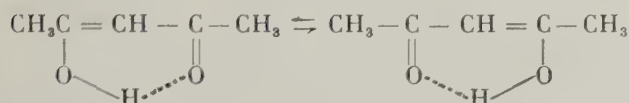


FIG. 18.

⁽¹⁾ Lorsque l'on opère à la seule température ordinaire, comme nous l'avons fait, la R. M. N. ne donne pas la vitesse de conversion entre les deux formes tautomères.

de la forme émol (par suite de la plus grande polarité de la liaison C = O). De plus (partie inférieure de la figure 18), la raie des protons du CH₃ terminal de la forme céto présente trois composantes par couplage J = 0,45 Hz, avec les protons du CH₂ (138) en β alors que cette même raie, dans la forme émol, n'en présente plus que deux par couplage avec le proton de = CH en β (J = 0,6 Hz).

B) **Acétylacétone pure.** — Par contre, pour l'acétylacétone (fig. 19), la raie des protons du CH₃ de la forme émol ne présente pas de structure : Par suite de la symétrie et de la coplanarité de la forme émol de la molécule, le proton de OH (fortement chélaté) est lié alternativement à un oxygène puis à l'autre, suivant l'équilibre (45 a) :



La durée de vie de ce proton sur un même oxygène est trop courte pour être vue par R. M. N. ; par conséquent, les protons des deux CH₃ de la forme émol apparaissent comme équivalents, et nous ne voyons donc pas le couplage J avec le proton de = CH.

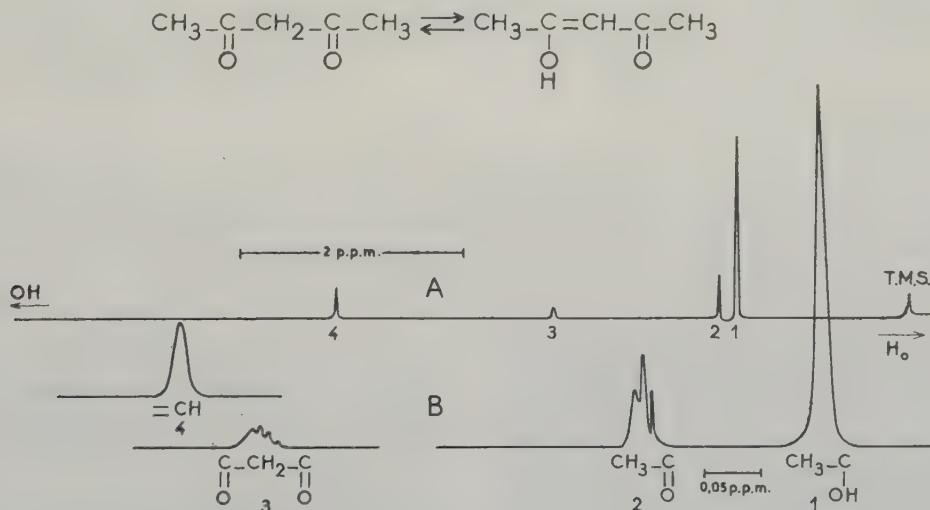


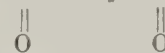
FIG. 19.

C) **Dosage de la forme émol pour divers composés tautomères.** — La R. M. N. présente l'avantage de ne pas modifier les conditions physicochimiques du mélange et, par conséquent, de donner des mesures exactes du pourcentage émolique dans la limite de précision compatible avec la mesure de la surface de

raies. Toutefois, la R. M. N. ne donne des résultats que lorsque la fréquence de conversion des deux formes tautomères est supérieure à 10³ sec⁻¹ (1) : si la durée de vie des deux tautomères est inférieure à la limite imposée par le temps d'observation de la résonance, il n'y a qu'un spectre, correspondant à une moyenne entre les deux tautomères (moyenne pondérée de leur pourcentage dans le mélange) (82) (141).

Pour l'acétylacétone (4 a) (48 b) (120), dont nous reparlerons plus loin avec les composés que nous avons étudiés, les dérivés fluorés de l'acétylacétate d'éthyle (45) (51, p. 125) (étudiés par Filler et coll.), et les β-tricétones cycliques (étudiées par Forsen et Nilson (46)), la R. M. N. s'est avérée une méthode fructueuse pour la mesure des pourcentages de forme émol dans diverses solutions.

Nous avons donc été amené à étendre à un certain nombre de composés les travaux de Reeves (120) relatifs à l'énolisation de l'acétylacétone, afin de déterminer qualitativement le rôle de l'acidité du proton du groupement C — CH₂ — C dans l'équilibre céto-émol



de ces composés.

Le tableau VIII montre (pour les seuls corps dont

nous connaissons avec précision les pK et le pourcentage de forme émol), que le déplacement de l'équilibre céto-émol est lié au pK du CH₂ acide. Rumpf (124) (125) (126) avait déjà fait remarquer que le pourcentage de forme émol n'est pas indépendant du pK, mais ce résultat n'est valable que lorsque nous prenons les

(1) Signalons toutefois que Katritzky et Waring (86) ont noté, au sujet de la cytosine et de son chlorhydrate, que les résultats obtenus par R. M. N. pour les équilibres

tautomériques peuvent être faussés par une conversion rapide entre les deux formes du composé.

valeurs de pK de Rumpf, et non celles de Schwarzenbach (131) (132).

polaires (oxygénés ou azotés) avaient une action céto-lisante sur ces composés; c'est ce que montrent les

TABLEAU VIII

Composé	pK céto (a)	P. 100 énoI		Références
Acétylacétone	8,94 (126)	75 78 76 86 85 81,4 81,6	(bromure) " (R. M. N.) " " " "	Meyer (99 a) Conant (39) Bahr (3 a) Freymann (48 b) Jarret (81 a) Reeves (120) Auteur (100)
Acétylacétate de méthyle	10,7 E (125) 10,0 E (132)	5,3 4	(bromure) (R. M. N.)	Conant (39) Présent travail
Acétylacétate d'éthyle	10,6 S (108) 10,6 E (124) 10,49 E (131, 132)	6,5 7,5 6 7,5 7	(bromure) " (R. M. N.) " "	Meyer (99 a) Conant (39) (51, p. 125) Filler (45) Auteur (55)
Méthyl-2 one-3 butanoate d'éthyle Benzoylacétate d'éthyle	12,4 S (125)	4,1 1,6 20 (b)	(bromure) (R. M. N.) "	Conant (39) Auteur (100) Auteur (100)
Malonate d'éthyle	15,75 (124) 12,9 (124)	32 0 0	(bromure) (I. R.) (R. M. N.)	E. C. T. (152) Abramovitch (0) Auteur (100)
Méthyl-2 malonate d'éthyle		0 0	(I. R.) (R. M. N.)	Abramovitch (0) Auteur (100)

(a) Les indications E ou S, après les valeurs de pK , indiquent qu'ils ont été déterminés soit par électrométrie, soit par spectrophotométrie.
(b) Mesure peu précise par suite de la superposition des raies des différents CH_2 .

D) Rôle d'un solvant sur l'équilibre céto-énoI. — L'étude de l'équilibre céto-énoI de l'acétylacétone, dans divers solvants, avait été abordée par Reeves (120), et M. et R. Freymann (48 b); nous l'avons étendue aux autres composés du tableau IX: pour le malonate d'éthyle et son dérivé substitué, nous n'avons jamais vu apparaître les raies caractéristiques de la forme énoI, même pour de grandes dilutions dans des solvants non polaires.

Pour tous les autres composés, le mélange avec des solvants non polaires déplace l'équilibre en faveur de la forme énoI (36), comme le montrent les figures 20 et 20 bis.

Les figures 20 et 20 bis montrent donc les pouvoirs énoIisants des solvants dans l'ordre:

tétrachloréthylène > tétrachlorure de carbone
= cyclohexane > benzène.

Par contre, on pouvait penser que des solvants

résultats de Reeves pour l'acétylacétone dans le pyrrole, ou l'acide acétique (120) (fig. 21), et nos résultats sur l'action céto-lisante du pyrrole sur l'acétylacétate d'éthyle (fig. 21 bis), le méthyl-2 one-3 butanoate d'éthyle, et le benzoylacétate d'éthyle.

Par contre, le chloroforme et surtout la pyridine (qui est très polaire) ne modifient pas — ou peu — l'équilibre. Il semble donc que la polarité du solvant ne soit pas le seul facteur déterminant de l'équilibre céto-énoI (fig. 21 bis).

Les figures 20, 20 bis, 21 et 21 bis précisent que les différents solutés (dicétone ou céto-ester) ont un comportement analogue pour un même solvant: la variation de la valeur du pK du CH_2 acide du soluté n'a d'influence que sur le pourcentage de forme énoI dans le produit pur ou dans un solvant donné.

Nous allons voir que, lorsque le solvant est une amine, le pK du CH_2 acide joue un rôle déterminant sur les effets intermoléculaires qui peuvent se produire.

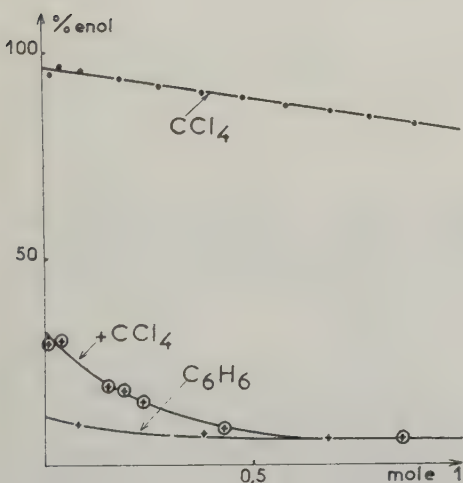
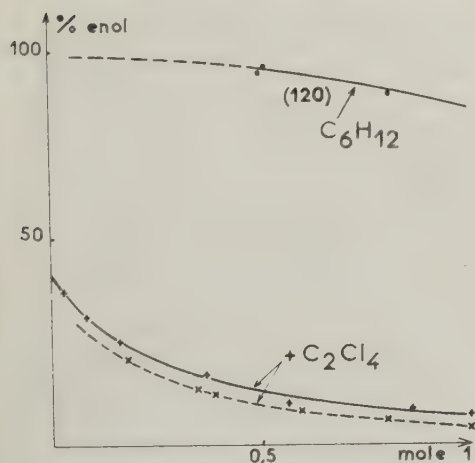


FIG. 20 et 20 bis.

2. Échanges intermoléculaires entre protons de CH acides et groupement basique d'une amine

Lorsqu'un composé présentant un groupement CH acide (nous ne considérerons ici que le cas $C-CH_2-C(=O)-C(=O)-$) est mélangé à une amine secondaire ou tertiaire (aliphatique ou cyclique saturée), les effets intermoléculaires soluté-solvant ne modifient plus seulement l'équilibre céto-énol et le déplacement chimique de diverses raies des protons : il se produit également d'importantes variations dans la largeur des raies des protons du composé dicarbonylé, dicarboxylé ou mixte (55) (87) (120) (122).

A) Action de la triéthylamine. — a) Sur l'acétylacétone. — Reeves et Schneider (120) (122) avaient observé,

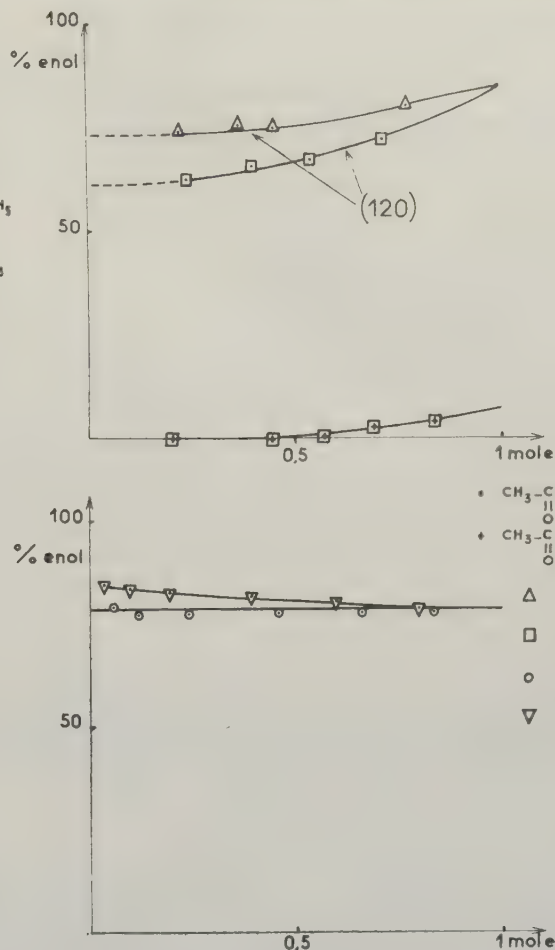


FIG. 21 et 21 bis.

pour les mélanges acétylacétone-triéthylamine (0,1 à 0,85 mole d'amine) un *élargissement* des raies des protons de $=CH$ et OH de la forme énol de l'acétylacétone (seule forme qui semblait présente dans de tels mélanges). Cet élargissement augmentant quand la température s'élève, Reeves et Schneider (122) avaient interprété ce phénomène par un mécanisme d'échange entre les deux formes céto et énol du composé.

Nous avons repris les expériences de Reeves et Schneider, et nous avons, grâce à des moyens techniques plus perfectionnés (Varian A 60) décelé une lacune dans leurs observations :

Dans une première étape de notre travail, nous avons noté que la raie des protons de CH_3 du soluté, dans une solution acétylacétone (0,95 mole)-triéthylamine (0,05 mole), semblait déplacée vers les champs faibles par rapport à la position de la raie des protons du CH_3 énol dans le corps pur. Or, cette variation de déplacement chimique ne nous semblait pas être due à un effet de solvant, étant donné la faible concentration en amine (0,05 mole).

L'élargissement très rapide de la raie des protons du CH_2 en fonction de la concentration en amine des mélanges mettrait en évidence le rôle prépondérant de l'équilibre (2) : associé à l'équilibre (1), il conduit à une conversion céto-énol par l'intermédiaire de l'ion $\text{H}^+\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ qui aurait une durée de vie très faible (ce qui expliquerait la rapidité des phénomènes d'échanges observés).

L'équilibre (3) correspond à la conversion céto-énol propre à l'acétylacétone. Enfin, la *vitesse de conversion entre les deux formes tautomères augmente avec la concentration en triéthylamine*. C'est ce que montrent, d'une part l'élargissement des raies des protons CH_2 , $=\text{CH}$ et OH , d'autre part l'affinement observé sur la figure 22 d, pour la raie commune aux protons des CH_3 des formes céto et énol, lorsque la concentration en amine devient supérieure à 0,2 mole (concentration correspondant à la coalescence de ces deux raies).

b) Sur l'acétylacétate d'éthyle. — Les mélanges acétylacétate d'éthyle + triéthylamine (de 0,01 à 0,8 mole) mettent en évidence (fig. 23) un élargissement impor-

tant de la raie des protons du CH_2 acide (fig. 23 B) et un léger élargissement de la raie des protons du CH_3 céto (fig. 23 A). L'acétylacétate d'éthyle à l'état pur est presque entièrement sous la forme céto (93 p. 100) ; la raie des protons du CH_3 énol est donc très faible, et nous ne pouvons pas observer son comportement avec précision ; il semble cependant qu'elle s'élargisse également. Enfin, nous observons un élargissement de la raie du proton de $=\text{CH}$.

Ces résultats montrent que, comme dans le cas de l'acétylacétone, la vitesse de conversion céto-énol serait accrue par la présence de triéthylamine : il est donc permis de penser que le mécanisme proposé par Reeves et Schneider est également valable également pour l'acétylacétate d'éthyle.

Toutefois, quelle que soit la concentration en amine des mélanges (jusqu'à 0,8 mole), la largeur de la raie des protons du CH_3 céto, après avoir augmenté jusqu'à 2,3 Hz environ (fig. 24), ne se modifie plus sensiblement (et surtout, elle ne diminue pas pour des concentrations croissantes en amine).

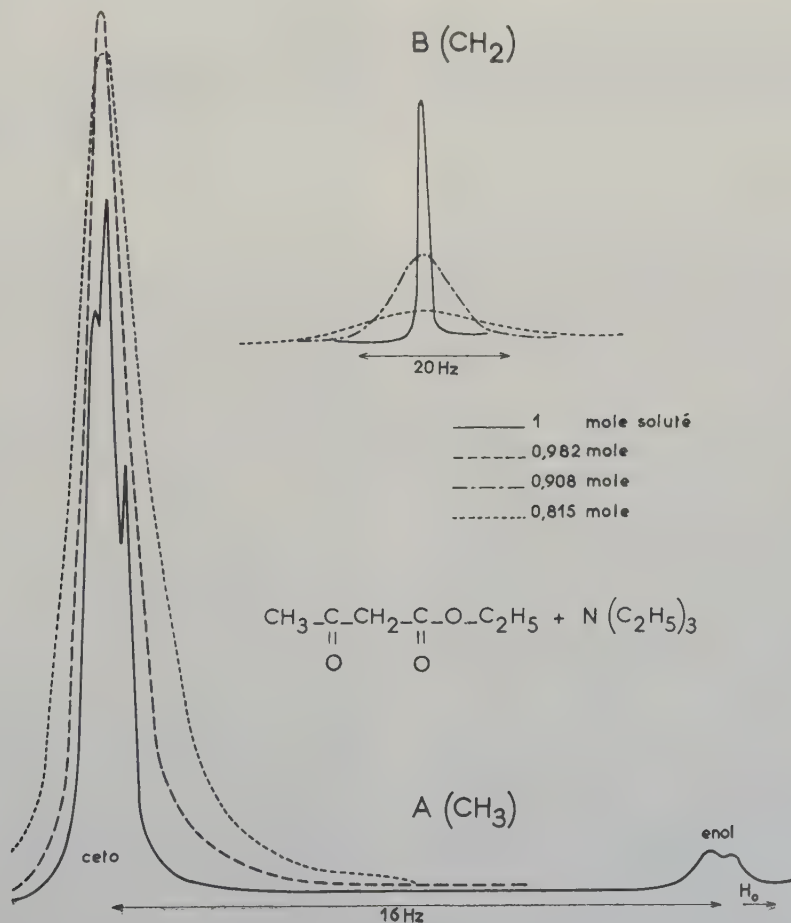


FIG. 23.

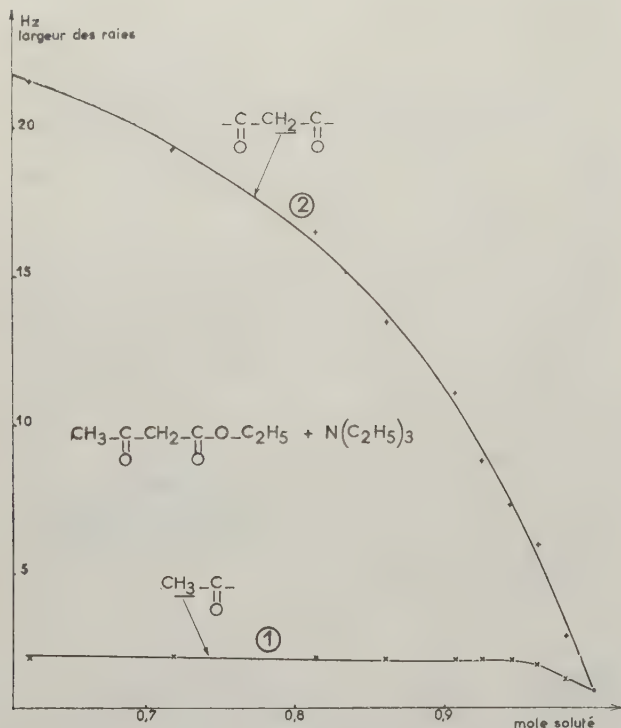


FIG. 24.

c) Sur le méthyl-2 one-3 butanoate d'éthyle et le malonate d'éthyle. — La triéthylamine n'a *aucune action* sur la largeur des raies de ces deux composés. Le proton de CH acide dans ce cas n'est donc pas suffisamment acide pour donner lieu à des phénomènes d'échanges avec la triéthylamine : méthyl-2 one-3 butanoate d'éthyle $pK = 12,4$ (125)-malonate d'éthyle $pK = 15,75$ (124).

d) Discussion. — Nos observations sur l'acétylacétate d'éthyle montrent que l'accroissement de la vitesse de conversion entre les deux tautomères n'est jamais suffisante pour entraîner une coalescence des raies des protons du CH_3 des deux formes. L'hypothèse de la non coalescence des deux raies des protons des CH_3 est confirmée par ce fait : il n'y a aucun déplacement de la raie élargie des protons du CH_3 céto de l'acétylacétate d'éthyle, contrairement à ce qui en est pour l'acétylacétone (fig. 22).

— Donc, dans les mélanges acétylacétate d'éthyle-triéthylamine, la durée de vie des deux formes tautomères reste toujours supérieure à la durée de vie critique (pour la coalescence des raies des protons des deux CH_3) que nous avons évaluée à 0,03 sec à partir de l'équation établie par Mavel (97) :

$$(2\lambda - 1)^3 - 54\lambda^2 \left(\frac{1}{2} - p \right)^2 = 0 \text{ où } \lambda = \pi^2 \tau_c^2 (\nu_{\text{céto}} - \nu_{\text{énol}})^2$$

$p = p_{100 \text{ céto}}$; $\nu_{\text{céto}} - \nu_{\text{énol}}$ = distance entre les raies des protons des CH_3 ; τ_c = durée de vie critique provoquant la coalescence.

— Par contre, pour un mélange acétylacétone 0,8 mole-triéthylamine 0,2 mole, la largeur de la raie commune des protons des CH_3 des deux tautomères nous donne à l'aide de la formule (115) :

$$\pi \Delta \nu = \frac{1}{T_2'} = \frac{p}{T_{2 \text{ céto}}} + \frac{1-p}{T_{2 \text{ émol}}} + p(1-p)(\omega_{\text{céto}} - \omega_{\text{énol}})^2 \tau$$

une durée de vie moyenne des deux formes de 0,002 sec.

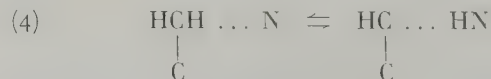
Cette différence entre le comportement de l'acétylacétate d'éthyle et celui de l'acétylacétone met en évidence le rôle de l'acidité du proton de $C-CH_2-C$ sur les phénomènes d'échange qui se produisent avec la triéthylamine (acétylacétone $pK = 8,94$ (126) acétylacétate d'éthyle $pK = 10,6$ (124)).

Si la raie des protons du CH_3 céto n'est que faiblement élargie sous l'action de la triéthylamine, celle des protons du CH_2 acide l'est considérablement. Si nous admettons que la formule :

$$\pi \Delta = \frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\tau}$$

est valable pour les raies des protons du CH_2 et du CH_3 que nous considérons ⁽¹⁾, nous voyons que la durée de vie des protons du CH_2 acide est beaucoup plus faible que celle de la forme céto (donnée par l'élargissement de la raie des protons du CH_3 céto).

Le mécanisme proposé par Reeves et Schneider ne tient pas compte de cette différence de durée entre le proton de CH acide et celle de la forme céto. Cela nous conduit à penser qu'il conviendrait d'ajouter l'équilibre :



aux mécanismes (1) (2) (3) proposés au paragraphe A a.

Nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse pour l'acétylacétone, par suite du recouvrement partiel des raies des protons des CH_3 céto et émol (fig. 22).

B) Action de la diéthylamine. — a) Sur l'acétylacétone. — La diéthylamine, ajoutée en quantités croissantes dans l'acétylacétone, produit des phénomènes analogues à ceux que nous venons d'examiner pour les mélanges acétylacétone-triéthylamine. On se reportera donc à la figure 22 qui correspond exactement au même phénomène. La coalescence des deux raies des protons

⁽¹⁾ Pour la raie du CH_3 céto, nous pouvons admettre que l'erreur due au recouvrement avec le CH_3 émol très peu intense, est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales,

des CH_3 céto et énoïl apparaît entre 0,01 mole et 0,02 mole d'amine. Toutefois, pour une même concentration en amine du mélange, les phénomènes d'échanges sont plus rapides que dans la triéthylamine : à concentration égale (par ex. 0,1 mole d'amine), la largeur de la raie des CH_3 est plus faible pour le mélange acétylacétone-diéthylamine (1,38 Hz) que pour le mélange acétylacétone-triéthylamine (1,45 Hz).

En outre, l'élargissement des raies des protons de $=\text{CH}$ et OH en fonction de la concentration en amine est beaucoup plus rapide. D'après Reeves et Schneider (122), il y a même coalescence pour un mélange équimoléculaire, à 43° C (car le mélange est cristallisé à la température ordinaire). Il n'y a qu'une raie unique pour les protons de $=\text{CH}$, OH et NH .

Reeves et Schneider ont également examiné, en fonction de la température, une solution dans le tétrachlorure de carbone du mélange acétylacétone 0,5 mole-diéthylamine 0,5 mole : à température ordinaire, il y a deux raies d'intensité 2 : 1 distinctes (celle d'intensité 2 venant de OH et NH , celle d'intensité 1 venant de $=\text{CH}$). Il n'en est plus de même à 74° C, température à laquelle la coalescence de ces deux raies se produit.

Nous avons repris cette question pour les faibles concentrations en diéthylamine (tableau IX). Lorsque la concentration en diéthylamine croît, il y a d'abord coalescence des deux raies des protons des CH_3 ($\neq 0,015$ mole) (tableau IX) puis élargissement, suivi vers 0,05 mole de la disparition de la raie des protons du CH_2 (tableau IX) : il y a enfin coalescence des raies de $=\text{CH}$ et $\text{OH} + \text{NH}$.

La similitude des phénomènes observés tant par Reeves et Schneider que par nous, permet de conclure à un mécanisme d'échange identique pour la diéthylamine

et la triéthylamine : toutefois, la présence du proton de NH facilite (et par suite accélère) ces phénomènes d'échanges.

b) Sur l'acétylacétate d'éthyle. — Contrairement à la triéthylamine, la diéthylamine, après avoir provoqué l'élargissement de la raie du CH_3 céto de l'acétylacétate d'éthyle, produit dès les concentrations en diéthylamine supérieures à 0,05 mole, un affinement de cette raie (fig. 25 A). Par conséquent, avec la diéthylamine, il y a coalescence des deux raies des protons de CH_3 céto et énoïl ; cela est confirmé (fig. 25 A) par le déplacement de cette raie unique vers les champs forts par rapport à celle des protons du CH_3 céto (fig. 25 A a) (— 0,02 p. p. m.).

De plus, la raie des protons du CH_2 acide s'élargit quand la concentration en amine croît jusqu'à 0,25 mole environ ; puis la largeur diminue pour les concentrations supérieures en amine (fig. 25 B). Étant donné que l'augmentation de largeur s'accompagne (fig. 25 B) d'une variation de déplacement chimique vers les champs faibles (en accord qualitatif (1) avec l'existence de phénomènes d'échanges entre les protons du CH_2 acide et ceux de $=\text{CH}$ et OH). Nous pouvons penser qu'il y a coalescence entre les raies des protons de ces groupements.

Ici encore, la diéthylamine produit des phénomènes d'échanges beaucoup plus rapides que la triéthylamine : la durée de vie des deux tautomères devient, d'après l'étude des raies de CH_3 , inférieure à 0,03 sec (voir IV 2 A b). Elle est même vraisemblablement plus faible que cela, d'après nos observations sur la coalescence des raies des protons de CH_2 , $=\text{CH}$ et OH .

c) Sur l'acétylacétate de méthyle. — Les phénomènes observés sont identiques à ceux qui se produisent avec l'acétylacétate d'éthyle (2). Coalescence des raies de CH_3

TABLEAU IX

Largeur en hertz des raies de protons de l'acétylacétone en fonction de la concentration en diéthylamine ($\nu = 60$ MHz).

Fraction molaire d'acétylacétone	CH_3		CH_2	$=\text{CH}$
	Énoïl	Céto		
0,995	2,5	non mesurable	4,25	1,35
0,985		4		4,3
0,98			11	
0,97		3,9	12	
0,96		3,6	10	5,5
0,95		2,2	non mesurable	
0,90		1,38		

(1) Nous ne pouvons pas donner la valeur de ce déplacement, par suite de la trop grande largeur de cette raie.

(2) Pour ces deux composés, comme pour l'acétylacétone, lorsque nous ajoutons plus de 0,3 mole d'amine, il se forme un précipité ; n'ayant pas de dispositif permettant des

mesures à diverses températures, il ne nous a pas été possible d'examiner des solutions équimoléculaires.

Toutefois, en raison de la similitude des phénomènes observés, nous supposons qu'il y a également formation d'un composé d'addition défini, comme l'ont montré REEVES et SCHNEIDER, dans le cas acétylacétone-diéthylamine,

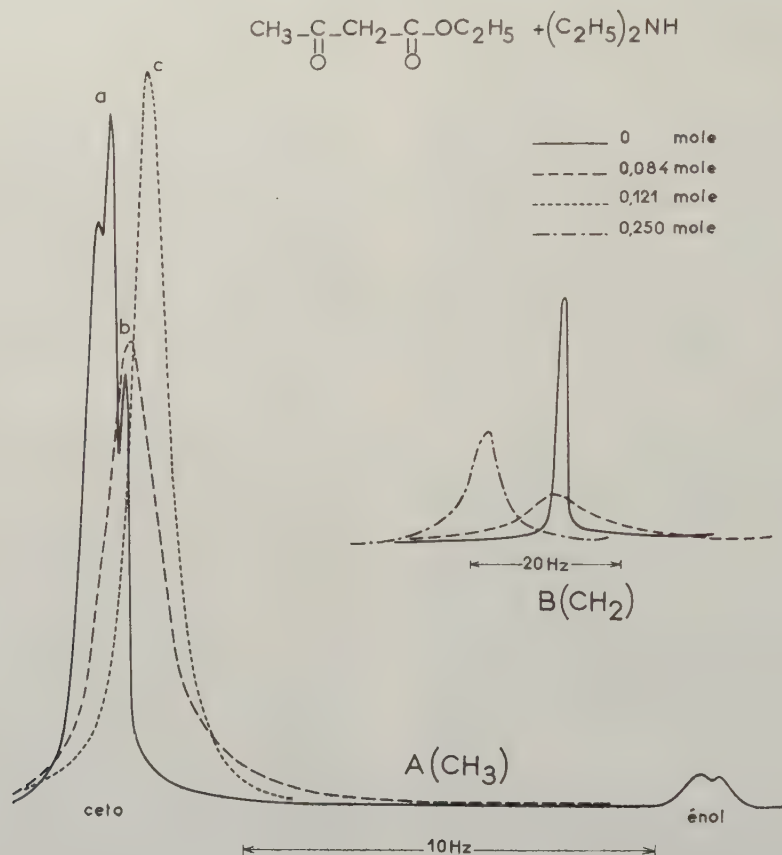


FIG. 25.

aux environs de 0,025 mole d'amine et maximum de largeur du CH₂ acide pour 0,1 mole d'amine. On se reportera donc à la figure 25 qui correspond au même phénomène.

d) Sur le méthyl 2 one 3 butanoate d'éthyle. — Pour les spectres des mélanges de méthyl 2 one 3 butanoate d'éthyle et de diéthylamine, il y a coalescence du quadruplet de la raie du proton de CH acide (par couplage J avec le CH₃).

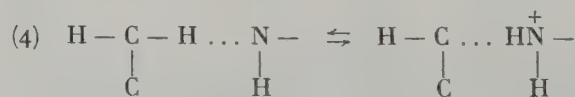
La raie du proton de CH devient unique pour une concentration de 0,3 mole en amine, et s'élargit pour les concentrations supérieures.

Donc, dans ce cas, les concentrations en amine nécessaires à l'établissement des phénomènes d'échanges sont beaucoup plus importantes que précédemment ; mais le mécanisme semble analogue.

e) Sur le malonate d'éthyle. — Dans le cas du malonate d'éthyle (comme dans le cas précédent), il faut des concentrations élevées en diéthylamine ⁽¹⁾ pour obser-

ver un élargissement net de la raie des protons du CH ; c'est ce qu'ont montré Kinastowsky et Pajak (87), qualitativement pour la diéthylamine, et quantitativement, pour la pipéridine.

Puisque ce composé n'est pas énoisable (voir IV 1, tableau VIII), seul l'équilibre :



permet de rendre compte de l'élargissement observé.

De plus, Kinastowsky et Pajak (87) ont montré que la présence d'ions H₂⁺NC₅H₁₁, accélérerait les phénomènes d'échanges de la pipéridine avec les protons du CH₂ acide du malonate, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (71).

Les résultats de ces auteurs montrent donc la validité de notre hypothèse sur l'existence de l'équilibre (4) pour les mélanges acétylacétate d'éthyle-amine.

⁽¹⁾ En effet, 0,3 mole de diéthylamine entraîne un élargissement de 2 Hz seulement,

C) Rôle de l'acidité du proton de CH. — La figure 26 prouve que si nous mélangeons à une même amine (la diéthylamine par exemple), les composés possédant un proton de CH acide, la raie de ce proton

Largeur CH₂ dans HN(C₂H₅)₂

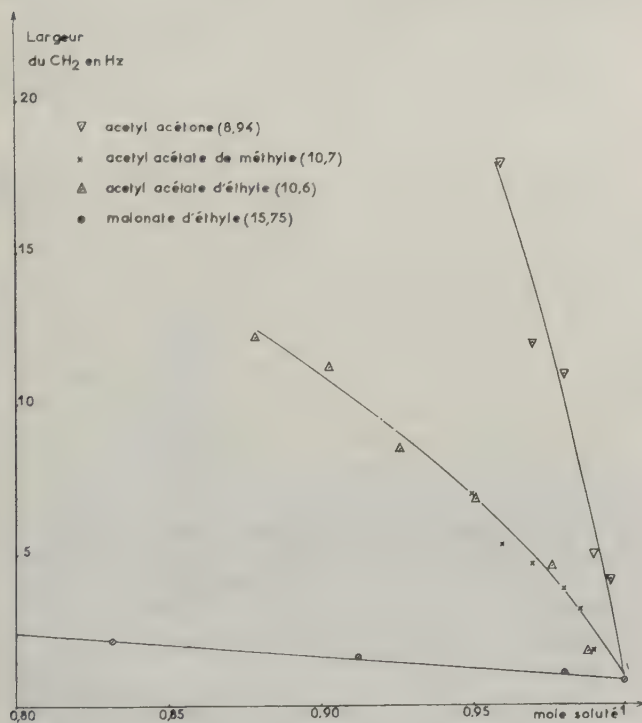


FIG. 26.

sera d'autant plus élargie (pour une même concentration en amine) que le proton est plus acide. Nous avons en effet :

Malonate d'éthyle ($pK = 15,75$) < acétylacétate de méthyle ($pK = 10,7$) = acétylacétate d'éthyle ($pK = 10,6$) < acétylacétone ($pK = 8,94$).

Les phénomènes d'échanges sont donc d'autant plus rapides que le proton de CH est plus acide.

D) Rôle de la nature de l'amine. — La mesure des variations de largeur de la raie des protons du CH₂ acide de l'acétylacétate d'éthyle permet la comparaison de l'action de différentes amines sur ces protons. En effet, cette raie est intense ; de plus, étant moins rapidement élargie sous l'action d'une amine que celle du CH₂ de l'acétylacétone, elle permet l'étude sur une gamme de concentrations plus étendue.

Ainsi, la figure 27 prouve que la pipéridine (7) est l'amine dont l'action est la plus prononcée et que la triallylamine (1) est sans aucune action (1). Il n'y a donc pas de relation simple entre l'augmentation de largeur de la raie des protons du CH₂ acide et la variation des pK des amines :

tri *n*.butylamine $pK_{BH^+} = 10,89$ (68 a) tri *n*.propylamine $pK_{BH^+} = 10,65$ (68 a).

Par contre, une amine secondaire est toujours plus active que l'amine tertiaire correspondante (pipéridine > N.éthyl pipéridine et diallylamine > triallylamine).

Les actions intermoléculaires qui se produisent entre protons de CH acide du type C — CHR — C et proton



de NH d'une amine secondaire ou l'azote d'une amine tertiaire (2), sont essentiellement des phénomènes d'échanges. L'augmentation de la vitesse de conversion entre les deux formes tautomères est probablement un effet secondaire, puisque ces échanges peuvent se produire même lorsque le composé examiné n'est pas éno-lisable (malonate d'éthyle).

(1) La raie du CH₂ céto présente toujours la structure J pour un mélange acétylacétate d'éthyle 0,2 mole-triallylamine 0,8 mole. Les N-mono et NN-di-méthyl-aniline n'ont également aucune action.

(2) Lorsque celle-ci est suffisamment basique vis-à-vis de l'acidité du proton de CH considéré.

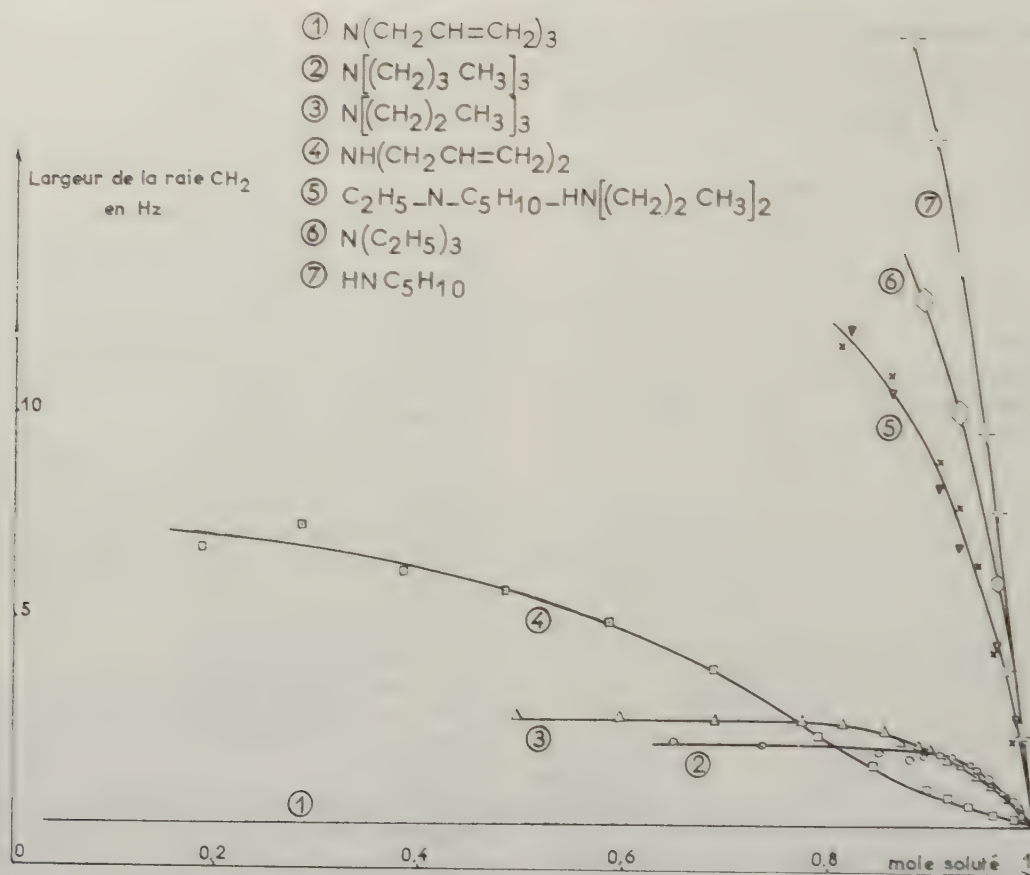


FIG. 27.

CONCLUSION

Le tableau I a rappelé les diverses questions intéressant la résonance magnétique nucléaire des composés azotés examinés dans ce travail ; nous résumerons ici les résultats obtenus et les conclusions que nous en avons tirées, par l'étude de la raie de protons de NH ainsi que par l'examen de la raie de protons de CH acides. Les mesures ont été effectuées à 25 MHz et 60 MHz.

Étude de la raie du proton de NH

Effets intramoléculaires. — La figure 1 rassemble divers spectres de composés (possédant le groupement NH dans la molécule), à l'état de liquide pur (ou à dilution infinie dans un solvant neutre) ; cette figure montre les effets intramoléculaires que peut subir la position de la raie du proton de NH sous l'influence de divers groupements voisins. En outre, nous avons noté que la largeur de cette raie dépend, pour l'état liquide, de la molécule :

déplacement et largeur (contrairement à la basicité), croissent dans l'ordre : amines saturées (aliphatiques et cycliques) — amines aromatiques — amides.

Effets intermoléculaires. — Peu d'études avaient été faites sur les phénomènes intermoléculaires intéressant le groupement NH ; nous avons été amené à séparer quatre phénomènes distincts, dépendant de la nature du solvant :

— L'autoassociation des amines et leur désassociation, dans les solvants « neutres » (tétrachlorure de carbone, cyclohexane). Nous pensons que les amines aliphatiques seraient simplement autoassociées par liaison hydrogène (et non par effet de solvant du type polaire). Mais, pour les amines aromatiques, nous admettons l'existence de deux mécanismes superposés (voir schéma Ch. III) : l'un prédominant, est « l'autoeffet π », l'autre, moins marqué, est la liaison hydrogène NH ... N ; ces expériences en réso-

nance magnétique nucléaire suggèrent de nouvelles mesures d'absorption infrarouge, pour les fréquences NH.

— « L'effet π » des cycles benzéniques (et diéniques). L'effet π du benzène sur CHCl_3 est connu depuis longtemps ; nous avons montré, sur la raie NH, l'existence du même effet de circulation des électrons π du benzène, du pyrrole et du thiophène ; c'est un problème général dont « l'autoeffet π » de l'aniline vu plus haut, est un cas particulier.

— La complexation du proton de NH par divers composés oxygénés ou azotés est mise ici en évidence par R. M. N.

Pour les composés oxygénés ($\text{NH} \dots \text{O}$), c'est un phénomène analogue à celui étudié antérieurement pour CHCl_3 par exemple. L'ordre de complexation croissante de diverses amines est le suivant :

allylamine < o.toluidine < m.toluidine < o.chloro-aniline < aniline < m.chloroaniline < N-méthylaniline ; il convient d'ajouter que, par complexation du NH, l'acétone produit des effets différents sur les raies o. m. ou p. du cycle aromatique.

Pour les composés azotés ($\text{NH} \dots \text{N}$), la complexation prend un aspect différent : les variations du déplacement du proton de NH sont plus faibles que celles mesurées pour CH ou OH. En outre, cas particulier intéressant, la triéthylamine produit un ralentissement important des échanges intermoléculaires des protons de NH (voir plus loin phénomènes d'échanges).

Cette étude a conduit à proposer l'ordre suivant pour les propriétés complexantes vis-à-vis des amines : chloroforme < NO_2R < triéthylamine < acétone < pyridine < diméthylsulfoxyde.

Le tableau VI montre enfin que, pour l'aniline et ses dérivés, les déplacements sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour CHCl_3 (exception faite de la triéthylamine) ; pour les amines aliphatiques, les déplacements sont nettement plus faibles.

— Les phénomènes d'échanges ont pu être caractérisés par les mesures de largeur de la raie du proton de NH (comme d'autres auteurs l'avaient fait pour OH) :

La dilution de l'aniline dans des solvants tels que pyridine, benzène, triéthylamine, acétone, produit un élargissement de la raie NH, qui croît avec la concentration en solvant.

Par contre l'introduction de très faibles quantités (10^{-4} à 10^{-6} mole) de sels d'aniline affine la raie. Cet

affinement se produit pour des concentrations de sels d'autant plus grandes que le solvant est plus basique (mais indépendamment de la concentration en solvant). Le rôle du sel d'aniline croît dans l'ordre acétate < bromure $\simeq$ chlorure. L'étude des mélanges N-méthylaniline-triéthylamine-sel d'aniline nous a permis de montrer que la diminution de largeur de la raie du proton de NH, sous l'action du sel, traduisait une augmentation de la vitesse d'échange entre protons de NH.

Les résultats précédents ont été étendus aux mélanges pipéridine-eau.

Effets intermoléculaires entre amines et protons de CH acides

Les CH acides donnent lieu, avec les amines, soit à des phénomènes d'échange intermoléculaire, soit à des réactions chimiques :

— Ce sont plus particulièrement les premiers qui ont été étudiés, et cela a nécessité tout d'abord la reprise (avec de meilleurs moyens techniques) des recherches d'autres auteurs sur la tautométrie céto-énol. Le tableau VIII donne le pour-cent de forme énol dosée par divers auteurs et par nous pour les composés suivants : acétylacétone ; acétylacétate de méthyle et d'éthyle ; méthyl 2 one 3 butanoate d'éthyle ; benzoylacétate d'éthyle ; malonate d'éthyle ; méthyl 2 malonate d'éthyle.

— Pour ces mêmes composés, on examine l'action de quantités croissantes de triéthylamine et de diéthylamine : étude du déplacement chimique des raies et de leur largeur.

Indiquons notamment que, pour les mélanges triéthylamine-acétylacétone, nous précisons les données expérimentales de Reeves et Schneider (en effet, la raie de CH_2 céto devient trop large pour être détectée aux concentrations supérieures à 0,1 mole en amine) ; nous trouvons que l'interaction dominante est un phénomène d'échange entre protons de CH acides et le groupement basique de l'amine, ainsi qu'une augmentation de vitesse de conversion entre les deux formes tautomères (lorsque le composé est éno-lisable). La vitesse de ces deux phénomènes croît avec la concentration en triéthylamine.

Pour la diéthylamine, les phénomènes d'échanges sont plus rapides que pour la triéthylamine, bien que le mécanisme soit le même.

BIBLIOGRAPHIE

0. ABRAMOVITCH (R. A.). — *Can. J. Chem.*, 1958, **36**, 151.
1. ALEXANDER (S.). — *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 358.
2. ANDERSON (P. W.). — *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 316.
3. ARNOLD (J. T.). — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 136.
- 3 a. BAHR (B. N.). — *Arkiv. Kemi*, 1956, **10**, 223.
4. BALDESCHWILLER (J. D.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 152.
- 4 a. BALTA CALLEJA (F. J.). — *C. R.*, 1959, **249**, 1106.
5. BARBIER (C.), DELMAU (J.) et BENE (G.). — *J. Chim. Phys.*, 1961, **58**, 764.
6. BATDORF (R. L.). — Ph. D., Minnesota, 1955.
7. BEALE (R. N.). — *J. Chem. Soc.*, 1954, 4494.
8. BECKER (E. D.). — *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1379.
9. BECKER (E. D.), BRADLEY (R. B.) et WATSON (C. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **83**, 3743.
- 9 a. BELLAMY (L. D.) et WILLIAMS. — *Spectrochim. Acta*, 1957, **9**, 341.
- 9 b. BELLAMY (L. D.). — *The Infrared Spectra of complex molecules* Methuen, London, 1962.
10. BERGER (A.), LOEWENSTEIN (A.) et MEIBOOM (S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 62.
11. BERLOT (M. C.). — D. E. S. Paris, 1961.
12. BERNSTEIN (H. J.), POPLÉ (J. A.) et SCHNEIDER (W. G.). — *Can. J. Chem.*, 1959, **35**, 65.
13. BERNSTEIN (H. J.) et POWLING (J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4653.
- 13 a. BHACCA (N.), WOLF (M. E.) et KWOK (R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4979.
14. BLOCH (F.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 944.
15. BOTHNER-BY (A. A.) et GLICK (R. E.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1647.
16. BOTHNER-BY (A. A.) et GLICK (R. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1071.
17. BOTHNER-BY (A. A.) et GLICK (R. E.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1651.
18. BOVEY (F. A.) et TIERS (G. V. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 2870.
19. BOVEY (F. A.), TIERS (G. V. D.) et YANARI (S. S.). — *Am. Chem. Soc. Abstr.*, 133rd meeting 35 C, 1958.
20. BOVEY (F. A.), TIERS (G. V. D.) et FILIPOVICH (G.). — *Am. Chem. Soc. Abstr.*, Boston 73, 1959.
21. BROWN (H. C.) et CAHN (A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2939.
22. BROWN (H. C.) et BRADY (J. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3570.
23. BRUGEL (W.), ANKEL (T. H.) et KRUBEKBERG (F.). — *Zeits. fur Elektro.*, 1960, **64**, 1121.
24. BUCKINGHAM (A. D.), SCHAEFFER (T.) et SCHNEIDER (W. G.). — *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1227.
25. CABARET (F.). — *Thèse Paris*, 1963.
26. CANTACUZENE (J.), GASSIER (J.), LHERMITE (Y.) et MARTIN (M.). — *C. R.*, 1960, **251**, 866.
27. CAUGHEY (W. S.) et KOSKI (W. S.). — *Biochem.*, 1962, **1**, 293.
28. CHAMBERLAIN (N. F.). — *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 56.
- 28 a. CHAUVEAU (J.). — D. E. S., Paris, 1962.
29. CLOUGH (S.). — *Molec. Phys.*, G. B., 1959, **2**, 349.
30. CONANT (J. B.) et THOMPSON (A. F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4039.
31. COOK (D.), LUPIEN (Y.) et SCHNEIDER (W. G.). — *Can. J. Chem.*, 1956, **34**, 957.
32. CORIO (L. P.) et DAILEY (B. P.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3043.
33. DANILOVA (V. I.), GOL'STEV (V. D.) et PRIEZHAJEVA (N. A.). — *Izvest. Akad. SSSR. Ser. Fiz.*, 1958, **22**, 1058.
34. DAILEY (B. P.) et SHOOLERY (J. N.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3977.
35. DEARDEN (J. L.) et FORBES (W. F.). — *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, 896.
36. DEWAR (J. M. S.). — *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, University Press, Oxford, 1952.
37. DIEHL (P.) et GRANACHER (I.). — *Helv. Phys. Acta*, 1959, **32**, 288.
- 37 a. DIEHL (P.). — *Helv. Chim. Acta*, 1962, **155**, 568.
38. DODD (R. E.) et STEPHENSON (G. W.). — *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, London, 1959.
39. DRINKARD (W.) et KIVELSON (D.). — *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1494.
40. DUDEK (G. O.) et HOLM (R. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2099.
41. DUDEK (G. O.) et HOLM (R. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3914.
42. EMSLEY (J. W.) et SMITH (J. A. S.). — *Acta Crystall. Dan.*, 1960, **13**, 1111.
43. FARRINGER (L. D.). — Ph. D., Ohio, 1958.
- 43 a. FARRINGER (L. D.). — *Proc. Indiana Soc.* (1960 paru en 1961), **70**, 204.
44. FEENEY (J.) et SUTCLIFFE (L. H.). — *Proc. Chem. Soc.*, G. B., 1961, 118.
45. FILLER (R.) et NAQVI (S. M.). — *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 2571.
- 45 a. FORSEN (S.). — *Svensk Kemisk Tidskrift*, 1962, **74**, 439.
46. FORSEN (S.) et NILSSON (M.). — *Acta Chem. Scand.*, 1959, **13**, 1383.
- 46 a. FORSEN (S.) et NILSSON (M.). — *Arkiv. Kemi*, 1962, **19**, 569.
47. FRAENKEL (G.) et FRANCONI (C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4478.
- 47 a. FRAENKEL (G.) et NIEMANN (C.). — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1958, **44**, 688.
48. FRANCONI (C.), OGG (R. A.) et FRAENKEL (G.). — *Coll. Ampère*, Pise, 1960.
- 48 a. FREYMAN (R.). — *Thèse Paris*, 1933, **20**, 243.
- 48 b. FREYMAN (R.). — *Ind. Chim. Bel.*, 1961, **4**, 479.
49. FREYMAN (M.) et FREYMAN (R.). — *C. R.*, 1959, **248**, 677.
50. FREYMAN (R.), DVOLAITZKY (M.) et JACQUES (J.). — *C. R.*, 1961, **253**, 1436.
51. FREYMAN (R.) et SOUTIF (M.). — *La Spectroscopie Hertzienne appliquée à la Chimie*, Paris, Dunod, 1959.

52. FUJIWARA (S.) et ARATA (Y.). — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1962, **35**, 1658.
- 52 a. FUSON (N.), JOSIEN (M. L.), POWELL (R. L.) et UTTERBACK (E.). — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 145.
53. GERRARD (W.) et MACKLEN (E. D.). — *Chem. Rev.*, 1959, **59**, 1105.
54. GIESSNER-PRETTRE (C.). — *C. R.*, 1961, **252**, 3238.
55. GIESSNER-PRETTRE (C.). — *C. R.*, 1960, **250**, 2547.
56. GIESSNER-PRETTRE (C.). — *C. R.*, 1962, **254**, 4165.
57. GIESSNER-PRETTRE (C.) et CHAUVEAU (J.). — *C. R.*, 1962, **254**, 4550.
58. GIESSNER-PRETTRE (C.), CHAUVEAU (J.) et OGER (N.). — *C. R.*, 1962, **255**, 102.
59. GILLESPIE (R. J.) et BIRCHALL (T.). — *Can. J. Chem.*, 1963, **41**, 148.
60. GILLOIS (M.) et RUMPF (P.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 112.
61. GRANACHER (I.). — *Helv. Phys. Acta*, 1958, **31**, 734.
62. GRUNWALD (E.), LOEWENSTEIN (A.) et MEIBOOM (S.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 630.
63. GRUNWALD (E.), LOEWENSTEIN (A.) et MEIBOOM (S.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 641.
64. GUTOWSKY (H. S.) et FUJIWARA (S.). — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1782.
65. GUTOWSKY (H. S.) et HOFFMAN (E. J.). — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1259.
66. GUTOWSKY (H. S.) et HOLM (R. H.). — *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 1228.
67. GUTOWSKY (H. S.), MCCALL (D. W.), MCGARVEY (R. B.) et MEYER (L. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4809.
68. GUY (J.), CABARET (F.) et DIDRY (J. R.). — *C. R.*, 1961, **252**, 1296.
- 68 a. HALL (H. K.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5441 ; *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 63.
69. HALL (N. F.) et SPRINKLE (M. R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3469.
- 69 a. HAPPE (J. A.). — *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 72.
70. HATTON (J. V.) et RICHARDS (R. E.). — *Molec. Phys.*, 1960, **3**, 253.
- 70 a. HATTON (J. V.) et RICHARDS (R. E.). — *Molec. Phys.*, 1962, **5**, 139.
71. HINE (J.). — *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill, 1956.
72. HOLDER (B. E.) et KLEIN (M. P.). — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1956.
73. HOLMES (J. R.), KIVELSON (D.) et DRINKARD (W. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4677.
74. HOOD (G. C.) et RAILLEY (C. A.). — *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 127.
75. HUGGINS (C. M.) et PIMENTEL (G. C.). — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 896.
76. HUGGINS (C. M.), PIMENTEL (G. C.) et SHOOLERY (J. N.). — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1311.
77. HUYSKENS (P.) et ZEEGER-HUYSKENS (Th.). — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1960, **69**, 267.
78. HUYSKENS (P.) et ZEEGER-HUYSKENS (Th.). — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1961, **70**, 511.
79. INGOLD (C. K.). — *Structure and Mechanisms in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
80. JACKMAN (L. M.). — *Application of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 1959.
81. JARDETZKY (O.) et JARDETZKY (C. D.). — *J. Biol. Chem.*, 1958, **233**, 383.
- 81 a. JARRET (A. S.), SADLER (M. S.) et SHOOLERY (J. N.). — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2092.
82. JONES (R. A. Y.), KATRITSKY (A. R.) et LAGOWSKY (Mrs J. M.). — *Chem. and Indust.*, 1960, 870.
83. JOOP (N.) et ZIMMERMANN (H.). — *Zeit. für Elektrochem.*, 1960, **66**, 440.
- 83 a. JOSIEN (M. L.). — *Congrès de Chimie Physique*, Paris, 1963.
84. JOSIEN (M. L.) et SOURISSEAU (G.). — *Soc. Chim. Fr.*, 1955, 178.
- 84 a. JOUVE (P.), WIDENLOCHER (G.) et DAYAN (E.). — *C. R.*, 1963, **257**, 1079.
- 84 b. JUMPER (C. F.), EMERSON (M. T.) et HOWARD (B. B.). — *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1911.
85. KARPLUS (M.), ANDERSON (D. H.), FARRAR (I. C.) et GUTOWSKY (H. S.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 597.
86. KATRITSKY (A. R.) et WARING (A. J.). — *Chem. and Indust.*, 1960, 695.
87. KINASTOWSKY (S.) et PAJAK (Z.). — *C. R.*, 1961, **252**, 1774.
88. KORINEK (G.) et SCHNEIDER (W. G.). — *Can. J. Chem.*, 1937, **35**, 1157.
89. KOWALEWSKI (D. G.) et KOWALEWSKI (V. J.). — *Arkiv för Kemi*, 1960, **16**, 373.
90. LAUTERBUR (P. C.). — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1958, **70**, 841.
91. LI (N. C.), SCRUGGS (R. C.) et BECKER (E. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4650.
- 91 a. LINNELL (R. H.), ALDO (M.) et RAAB (F.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 1401.
92. MCCONNELL (H. M.) et RAILLEY (C. H.). — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 499.
93. MARTIN (M.). — *Thèse Paris*, 1961 et *Ann. Phys.*, 196.
94. MARTIN (G.) et MAVEL (G.). — *C. R.*, 1961, **253**, 2523.
95. MARTIN (G.) et MAVEL (G.). — *C. R.*, 1962, **254**, 260.
- 95 a. MATEOS (J. L.), DIAZ (J. L.) et CETINA (R.). — *Bol. inst. quim. nat. auton. Mèx.*, 1962, **14**, 61.
96. MAVEL (G.). — *C. R.*, 1959, **248**, 1505.
97. MAVEL (G.). — *Thèse Paris*, 1960.
98. MAVEL (G.). — *J. Phys. et Rad.*, 1960, **21**, 731.
99. MEYER (L. H.), SAIKA (A.) et GUTOWSKY (H. S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4567.
- 99 a. MEYER (K.) et coll. — *Ber.*, 1911, **44**, 2718 ; 1912, **45**, 2843 ; 1914, **47**, 826-832.
100. OGER (N.). — D. E. S. Paris, 1962.
101. OGG (R. A.). — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 560.
102. OGG (R. A.) et RAY (J. D.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1339.
103. OGG (R. A.) et RAY (J. D.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1340.
104. OGG (R. A.) et RAY (J. D.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1515.
105. PAJAK (Z.). — *Acta Phys. Polonica*, 1962, **21**, 131.
106. PAJAK (Z.) et PELLAN (F.). — *C. R.*, 1960, **251**, 79.
107. PAULING (L.). — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673.

108. PEARSON (R. G.) et DILLON (R. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2439.
109. PELLAN (F.). — D. E. S., Paris, 1960.
110. PIETTE (L. H.). — Ph. D., Stanford, 1959.
111. PIETTE (L. H.), RAY (J. D.) et OGG (R. A.). — *J. Mol. Spectr.*, 1958, **2**, 66.
112. PHILLIPS (W. D.). — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1363.
113. POPLÉ (J. A.). — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1111.
114. POPLÉ (J. A.). — *Molec. Phys.*, 1958, **1**, 168.
115. POPLÉ (J. A.), SCHNEIDER (W. G.) et BERNSTEIN (H. J.). — *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw Hill, 1959.
116. PROCTOR (W. G.) et YU (F. C.). — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 20.
117. PULLMAN (B.) et PULLMAN (A.). — *Les Théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson, Paris, 1952.
118. RANDALL (E. W.) et BALDESCHWILLER (J. D.). — *J. Mol. Spectr.*, 1962, **8**, 365.
119. RAY (J. D.) et OGG (R. A.). — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1452.
120. REEVES (L. W.). — *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 1351.
121. REEVES (L. W.) et SCHNEIDER (W. G.). — *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 251.
122. REEVES (L. W.) et SCHNEIDER (W. G.). — *Can. J. Chem.*, 1958, **36**, 793.
123. ROBERTS (J. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4495.
124. RUMPF (P.), D'INCAN (E.) et SCHAAL (R.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 122.
125. RUMPF (P.) et REYNAUD (R.). — *C. R.*, 1960, **250**, 1501.
126. RUMPF (P.) et Mme ROCH LA RIVIÈRE. — *C. R.*, 1957, **244**, 902.
127. SCHAEFFER (T.) et SCHNEIDER (W. G.). — *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1218.
128. SCHEINBLATT (M.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3103.
129. SCHNEIDER (W. G.), BERNSTEIN (H. J.) et POPLÉ (A. J.). — *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 601.
130. SCHNEIDER (W. G.), BERNSTEIN (H. J.) et POPLÉ (A. J.). — *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 1487.
131. SCHWARZENBACH (G.) et FELDER (E.). — *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 1044.
132. SCHWARZENBACH (G.) et FELDER (E.). — *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 1701.
133. SHOOLERY (J. N.). — Discussion Far. Soc., Oxford, 1962.
134. SHOOLERY (J. N.). — *Svensk. Kem. Tidsk.*, 1957, **69**, 185.
135. SHOOLERY (J. N.) et ROGERS (M. T.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5121.
136. SUHR (H.). — *Z. Elektrochem.*, 1962, **66**, 466; *Mol. Phys.*, 1963, **6**, 153.
137. SUNNERS (B.), PIETTE (L. H.) et SCHNEIDER (W. G.). — *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, 681.
- 137 a. SUTHERLAND. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 27.
138. TAKAHASHI (K.). — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1962, **35**, 1046.
139. TAKEDA (M.) et JARDETSKY. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1346.
140. TIERS (G. V. D.) et BOVEY (F. A.). — *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 302.
141. TIERS (G. V. D.), PLOVAN (S.) et SEARLES (Jr. S.). — *J. Org. Chem. U. S. A.*, 1960, **25**, 285.
142. TIERS (G. V. D.). — *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1151.
143. TOYADA (K.), KENOUE (T. I.) et ISOBE (T.). — *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 356.
144. VEILLARD (A.). — *J. Chim. Phys.*, 1962, **59**, 1056.
145. WAUGH (J. S.) et FESSENDEN (R. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 846.
146. WEINBERG (I.), FITCH (J. L.) et ZIMMERMANN (J. R.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, 192.
- 146 a. WEITKAMP (H.) et KORTE (F.). — *Chem. Ber.*, 1962, **95**, 2896.
147. YAMAGUCHI (I.). — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1961, **34**, 1606.
148. ZIMMERMAN (J. R.) et FOSTER (M. R.). — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 292.
149. Varian at work, n° 50.
150. Varian's third annual Workshop, Pergamon Press, N. Y., 1962.
151. Varian's Spectra Catalogue.
152. Encyclopedia of Chemical Technology, **8**, 81. Interscience, N. Y., 1960.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Action de la coordinence de l'azote sur la fréquence de vibration NH
en spectrophotométrie infrarouge dans les complexes métalliques

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 octobre 1963.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

C. GIESSNER-PRETTRE

Imprimé avec les *Annales de Physique*.

Le Gérant : G. MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1964, 1^{er} TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4137, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4795. — 2-1964.



Thèse publiée par les *ANNALES DE PHYSIQUE*, 13^e Série - Tome 9, 1964